M.M. PETROV

CHIMIE MINÉRALE

M.M. PETROV
L.A. MIKHLIEV
Yu.N. KOUKOUCHKINE

CHIMIE MINÉRALE

TABLE DES MATIÈRES

INTRODUCTION

§ 1. **Rôle de la chimie dans le développement de l'industrie et de l'agriculture.** Quatre industries clefs ont été énumérées au 26e Congrès du PCUS: production de l'électricité, métallurgie, chimie et constructions mécaniques. La chimie se trouve donc parmi les industries qui déterminent le développement de notre économie nationale. Elle constitue la base non seulement de l'industrie chimique et de la pétrochimie, mais aussi de l'industrie des matériaux de construction, de l'industrie pharmaceutique. On peut dire avec certitude qu'il n'existe aujourd'hui aucune branche de l'économie nationale qui pourrait se passer des produits fournis par l'industrie chimique: cela est vrai aussi bien pour les constructions mécaniques que pour l'industrie légère ou l'agro-alimentaire.

L'industrie chimique, plus que toute autre activité industrielle, est décisive pour le progrès de notre civilisation, car, quoi qu'il fasse, l'homme se retrouve partout en face des corps au sens chimique de ce mot. La chimie et l'industrie chimique lui donnent la possibilité de créer, en connaissance de cause, des matières nouvelles qui n'existent pas dans la nature. On connaît à ce jour plus de 6 millions de composés chimiques dont le nombre s'accroît annuellement d'environ 200 000, près de 40 000 nouveaux composés étant obtenus en Union Soviétique. Dans notre pays on construit chaque année quelque 2 000 nouvelles usines chimiques.

Il faut insister sur le fait que notre industrie chimique n'existe, pratiquement, que depuis la Grande Révolution Socialiste d'Octobre. La Russie tsariste était riche de chimistes éminents qui ont fait la gloire de la science russe: Lomonossov, Mendéléev, Boutlérov, Zinine. Pourtant, les conditions économiques et sociales de l'époque ne permettaient pas de traduire en réalisations industrielles les progrès de la science. La Russie d'alors présentait un exemple éclatant de la contradiction entre un niveau élevé de la science chimique et un état arriéré de l'ensemble de l'industrie du pays.

La situation a totalement changé dès les premières années du pouvoir soviétique. Au cours de la période postrévolutionnaire particulièrement dure pour notre pays (1918-1922) on fonde sept

centres d'études chimiques. Le rôle de ces établissements scientifiques a été déterminant pour la création, relativement rapide, d'une nouvelle industrie nationale, l'industrie chimique.

Notre industrie chimique d'aujourd'hui est une branche immense et puissante de l'économie nationale. La part des produits chimiques dans la production globale est bien importante. De 1971 à 1980, la production de l'industrie chimique et pétrochimique a plus que doublé. Cela est dû, essentiellement, à l'efficacité élevée des productions chimiques: l'industrie chimique est une des plus rentables. Ainsi, une tonne de polymères utilisée dans les constructions mécaniques fournit une économie de 6 000 roubles. Cela explique pourquoi, au cours des derniers 15 ans, les investissements alloués à l'industrie chimique ont constitué près de 10 % de la totalité des capitaux investis dans l'industrie nationale.

La productivité du travail et l'efficacité économique des productions chimiques s'accroissent considérablement lorsqu'on utilise des installations de grande puissance unitaire. Il existe en U.R.S.S. des installations qui produisent, par jour, 350 tonnes d'acide sulfurique (procédé par contact), ce qui est une performance mondiale. Bientôt on construira (le projet en est déjà prêt) des unités d'une puissance de 1350 t/jour. Actuellement, on met en œuvre des installations de fabrication d'acide nitrique (1400 t/jour), tandis que des unités de production d'ammoniac, également les plus puissantes du monde (plus de 1000 t/jour) sont en service depuis longtemps déjà. Il est important de noter que ces installations fonctionnent pratiquement sans consommer de l'énergie venant de l'extérieur. L'énergie nécessaire à leur marche se dégage au cours des réactions chimiques qui sont à la base de ces procédés de fabrication. On peut dire qu'une seule de ces unités de production d'ammoniac est égale en puissance à toutes les installations dont notre pays disposait en 1948.

Une large utilisation des produits de l'industrie chimique par les différentes branches de l'économie nationale a, pour ces dernières, des conséquences aussi bien quantitatives que qualitatives. Ainsi, la coupe et le forgeage cèdent de plus en plus leur place dans les constructions mécaniques au façonnage par coulage ou par pressage des matières plastiques, des résines synthétiques et des caoutchoucs, parfois combinés au bois, à la céramique, au métal. Cela veut dire qu'à la place des machines-outils pour usinage par coupe on a besoin des machines capables de donner une forme aux pièces fabriquées par coulage, cylindrage, boudinage, etc. Certaines branches de l'industrie légère sont rénovées de façon radicale. Ainsi, par exemple, au lieu de coudre les vêtements et les chaussures en matériaux traditionnels, on colle et soude de nouveaux matériaux synthétiques.

Une des plus importantes tâches économiques de l'industrie chimique consiste à contribuer à assurer une meilleure productivité de l'agriculture. Pour cela, il faut avant tout accroître encore les capa-

cités de production d'engrais chimiques. Comme l'a décidé le 26e Congrès du PCUS, on en produira vers la fin du onzième quinquennat 150 à 155 millions de tonnes par an. On prévoit non seulement d'augmenter les quantités produites, mais aussi, ce qui est très important, d'élever les teneurs moyennes en substances nutritives (azote, phosphore et potassium). Ces teneurs plus élevées en éléments fertilisants sont d'un très grand intérêt, car cela permet de transporter les engrais chimiques à moindres frais, le « poids mort » étant réduit au minimum. Il faut souligner qu'il arrive de transporter ces engrais à des distances considérables.

Améliorer la productivité de l'agriculture, c'est aussi fabriquer plus d'insecticides, de désherbants et de fongicides, ainsi que de condiments d'origine chimique.

On continuera de développer d'une façon accélérée une des branches clefs de l'industrie chimique: production de résines synthétiques et de masses plastiques. On dit que le XXe s. est le siècle des polymères. De 1980 à 1985, la production de polymères atteindra 6 à 6,25 millions de tonnes par an. Un tel accroissement rapide de la production permettra d'assurer, dans les années à venir, un approvisionnement sensiblement meilleur en ces matériaux des branches les plus importantes de l'économie nationale et, notamment, d'en élargir l'utilisation dans les constructions mécaniques, dans le bâtiment, dans la fabrication de tuyaux, de matériaux d'emballage et de conditionnement.

Le développement de notre industrie automobile, la création d'un grand effectif de camions-benne à fort tonnage et de scrapers exigent un accroissement brusque de la production de pneus qui doivent, de plus, présenter une meilleure résistance à l'usure. Voilà pourquoi, en conformité avec les décisions du 26e Congrès du PCUS, on produira beaucoup plus de caoutchoucs synthétiques qui remplacent parfaitement le caoutchouc naturel.

Les fibres chimiques jouent un rôle toujours plus important dans la fabrication d'articles de consommation courante et de divers articles à usage industriel. Leur part s'élève aujourd'hui à 30 % dans l'industrie textile et à plus de 50 % dans l'industrie de la chaussure et de la mercerie. Il est prévu d'augmenter de 36 % la production de fibres artificielles au cours du onzième quinquennat.

Le Programme du Parti Communiste de l'Union Soviétique, document qui définit les objectifs principaux de notre Etat, énonce: « Une des plus grandes tâches consiste à développer par tous les moyens l'industrie chimique, à utiliser de façon complète, dans toutes les branches de l'économie nationale, les réalisations de la chimie moderne qui élargit immensément les possibilités de la croissance de la richesse nationale, de la fabrication de nouveaux moyens de production et articles de large consommation, plus perfectionnés et moins chers. »

§ 2. **Notions fondamentales de la chimie.** *Matière et corps. Objet de la chimie.* Le monde qui nous entoure est matériel, constitué par les diverses formes de la matière: corps et rayonnements (champs). La chimie, une des sciences les plus anciennes, étudie les corps.

On appelle *corps* la matière qui possède une masse au repos * et qui se caractérise, dans des conditions déterminées, de propriétés physiques et chimiques constantes.

On range parmi les corps les particules élémentaires **, les atomes, les molécules ainsi que les gaz, les liquides et les solides qui en sont constitués.

La caractéristique principale des rayonnements est leur énergie. L'exemple en est fourni par la lumière ou les rayons X.

C'est la masse qui a servi pendant longtemps de critère pour distinguer entre corps et rayonnement. Pourtant, au début de notre siècle, Einstein a établi que la masse m et l'énergie E sont liées par la relation $E = mc^2$ où c est la célérité de la lumière. Il découle de cette relation qu'une certaine quantité d'énergie correspond à une certaine masse et *vice versa*. La masse et l'énergie sont deux caractéristiques de la matière.

La variabilité paraît être la propriété fondamentale de la matière. Une des tâches principales de la chimie est donc l'étude des variabilités des corps ou, autrement dit, des processus de leur transformation. Les propriétés d'un corps étant fonction de sa composition et de sa structure, on peut définir la chimie comme *une science étudiant les corps, leur constitution, leurs propriétés et leurs transformations.*

L'étude de la constitution et des propriétés, la détermination des mécanismes et des lois de la transformation des corps naturels sont également nécessaires afin de résoudre un autre problème extrêmement important: obtenir par voie artificielle (synthétique) des corps déjà créés par la nature, ainsi que des corps que l'on ne rencontre pas à l'état naturel. On peut donc dire que la chimie ne se limite pas à l'étude des corps naturels, mais crée elle-même de la matière à étudier.

Chaque année on obtient une multitude de substances inexistantes à l'état naturel, mais qui possèdent des propriétés très précieuses, par exemple certains types de polymères.

---

* La *masse* est la propriété qui caractérise l'attraction gravitationnelle ou l'inertie d'une particule lors du changement de son état.

Poids et *masse* sont deux notions différentes. Le poids d'un corps diminue au fur et à mesure qu'il s'éloigne de la surface terrestre, alors que sa masse demeure inchangée. Les objets éloignés dans l'espace n'ont pas de poids (« état d'apesanteur »), mais possèdent la même masse qu'au sol.

** Aujourd'hui, on voit se développer non seulement la physique, mais aussi la chimie des particules élémentaires. La chimie du proton est assez bien étudiée. Il existe déjà des monographies consacrées à la chimie de l'électron.

L'obtention de corps par voie artificielle est une tâche importante et passionnante de la chimie. Mais la nature recèle encore pas mal de transformations chimiques, dont les mécanismes restent cachés aux chercheurs. La découverte de ces secrets de la nature apporterait d'immenses avantages matériels. Ainsi, pour fixer l'azote atmosphérique sous forme de ses combinaisons, l'industrie est obligée de réaliser des conditions extrêmement rigoureuses. La synthèse de l'ammoniac à partir d'azote et d'hydrogène se fait sous une pression élevée (des milliers de pascals) et à haute température (plusieurs centaines de degrés) ; pour synthétiser l'oxyde d'azote (II) à partir d'azote et d'oxygène, il faut une température de l'ordre de 3000 °C. Or, les bactéries des nodosités des légumineuses fixent l'azote atmosphérique dans les conditions normales *. Ces bacteries disposent de catalyseurs plus perfectionnés que ceux utilisés par l'industrie. La seule chose que l'on sait pour l'instant, c'est que ces catalyseurs biologiques renferment toujours les métaux : molybdène et fer. La chlorophylle qui permet aux végétaux d'assimiler le dioxyde de carbone, toujours dans les conditions normales, est un autre exemple de catalyseur très efficace.

Propriétés des corps. Les propriétés (qualités particulières) se manifestent essentiellement dans les changements des corps. Ainsi, la qualité caractéristique de l'éther est sa volatilité ; pour le fer c'est la susceptibilité à la corrosion. Les propriétés des corps peuvent être *physiques* et *chimiques.* Densité, dureté, couleur, état d'agrégation, points d'ébullition ou de congélation, etc., sont des propriétés physiques. Les processus liés aux changements des propriétés physiques (fusion de la glace, variation de la dureté lors du chauffage ou du refroidissement des corps) sont des processus physiques. Au cours des changements physiques les molécules des corps demeurent inchangées.

Les propriétés chimiques se manifestent dans les transformations des corps : elles sont caractérisées par l'aptitude des corps à interagir dans les réactions. On appelle *réaction chimique* le processus au cours duquel des corps se transforment en d'autres corps. Une réaction chimique suppose toujours que des molécules ou des atomes se transforment en nouvelles molécules ou atomes séparés. Ainsi, la décomposition de l'eau en hydrogène et oxygène ou la combustion du sodium dans le chlore avec formation de chlorure de sodium sont des transformations chimiques qui sont à leur tour l'expression des propriétés chimiques des corps.

Eléments chimiques. Encore les Anciens considéraient que le monde était constitué par un petit nombre d'éléments. Ainsi, pour Aristote tous les corps étaient des combinaisons de quatre éléments :

---

* On appelle *normales* les conditions de l'état d'un corps à une température de 25 °C et une pression de 0,1 MPa (0,1 MPa = 105 Pa = 760 mm Hg = 1 at.)

l'air, la terre, l'eau et le feu. Plus tard, on y rajouta plusieurs éléments chimiques connus jusqu'à nos jours.

Avec l'invention de la balance analytique (milieu du XVIIe s.) débute la période des études quantitatives des transformations chimiques. Ces études conduisirent à l'idée que si une combinaison est décomposable en deux ou plusieurs corps de moindre masse, un corps simple (élément) ne peut être décomposé.

Lorsqu'on a mieux connu la structure atomique, la notion d'élément a reçu un contenu nouveau.

Un *élément chimique* est l'ensemble des atomes ayant même charge nucléaire. La charge nucléaire coïncidant avec le numéro d'ordre (nombre atomique) que chaque élément possède dans la classifica-

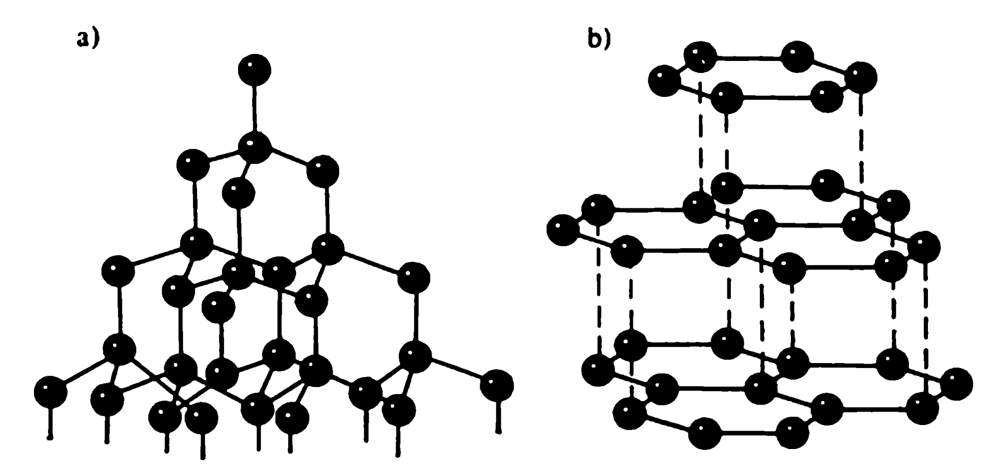


Fig. 1. Réseaux cristallins des variétés allotropiques du carbone : *a* — diamant ; *b* — graphite

tion périodique de Mendéléev, il est possible de définir l'élément chimique comme ensemble des atomes ayant même numéro atomique.

A l'époque où Mendéléev créait son tableau périodique, on ne comptait guère que 63 éléments chimiques. Nous en connaissons aujourd'hui de façon certaine 105 et, selon des informations qui appellent encore une confirmation, on aurait déjà obtenu le 106e élément. 18 éléments ne se rencontrent pas dans la nature: on les a obtenus par voie artificielle.

Corps simple et composé chimique. Un corps simple est constitué par les atomes d'un même élément chimique. Pourtant, un élément chimique peut donner lieu à plusieurs corps simples. Le diamant et le graphite sont tous les deux des corps simples. L'un comme l'autre ne sont constitués que d'atomes de carbone. Cependant, leurs propriétés chimiques et, surtout, physiques ne sont pas les mêmes. Un autre exemple est fourni par les deux formes du phosphore: blanc et rouge.

L'existence de corps simples sous plusieurs formes a reçu le nom *d'allotropie*, chacune de ces formes étant une *variété allotropique*.

Elles se distinguent les unes des autres soit par le nombre d'atomes dans la molécule (par exemple l'oxygène O_2 et l'ozone O_3), soit par une disposition relative particulière des atomes. La figure 1 montre les arrangements atomiques dans les réseaux cristallins du diamant et du graphite.

Les composés chimiques sont aussi homogènes que les corps simples, mais, à la différence de ces derniers, les composés comportent des atomes de plusieurs éléments.

De même que les corps simples, les composés chimiques peuvent parfois cristalliser sous plusieurs formes qui se caractérisent par une disposition différente des atomes et des molécules à l'intérieur du réseau cristallin.

L'aptitude d'un même corps à former des cristaux de formes différentes suivant les conditions de la cristallisation est appelée *polymorphisme*. Le diamant et le graphite en sont des cas particuliers. Sous certaines conditions, les formes polymorphes sont parfois transformables l'une dans l'autre. Dans ce cas, il y a également variation des propriétés du corps, de sa densité ou de son point de fusion par exemple.

Le phénomène de polymorphisme est particulièrement caractéristique, par exemple, de la silice où le silicium est combiné à l'oxygène. Il en existe près de 13 formes polymorphes interconversibles à différentes températures, dont les densités varient assez sensiblement. Ainsi, le quartz bêta a une densité de 2650 kg/m³, alors que celle de la cristobalite alpha s'élève à 2220 kg/m³. L'interconversion des différentes formes polymorphes de la silice peut être représentée comme suit:

$$\text{Quartz bêta} \xrightleftharpoons{573\,^\circ\text{C}} \text{Quartz alpha} \xrightleftharpoons{1050\text{-}1200\,^\circ\text{C}}$$

$$\rightleftharpoons \text{Cristobalite alpha} \xrightleftharpoons{1728\,^\circ\text{C}} \text{Matière fondue}$$

$$\downarrow\uparrow\ 253\,^\circ\text{C}$$

$$\text{Cristobalite bêta}$$

Lorsque le passage d'une forme polymorphe à une autre se fait de façon réversible et à une température inférieure au point de fusion du corps initial, une telle transformation est dite *énantiotrope*. Si, par contre, ce passage s'effectue à une température supérieure au point de fusion du corps de départ, on a affaire à une transformation *monotrope*.

Certains corps, de composition chimique différente, sont aptes à former, dans des conditions déterminées, des cristaux de même forme. Ce phénomène porte le nom d'*isomorphisme* et les substances correspondantes sont dites *isomorphes*. De tels corps sont susceptibles d'une cocristallisation avec formation de cristaux mixtes (solutions solides). C'est le cas, par exemple, de l'alun d'aluminium $KAl(SO_4)_2 \cdot 12H_2O$ et de l'alun de chrome $KCr(SO_4)_2 \cdot 12H_2O$. Sont également isomorphes les composés $KMnO_4$ et $KClO_4$ ou Na_3PO_4 et Na_3AsO_4. Pour qu'une cocristallisation isomorphe se produise, il

faut que les molécules qui y participent aient des tailles voisines et le même nombre d'atomes. En règle générale, les tailles des atomes analogues ne doivent différer que de 15 % au maximum.

Combinaison chimique et mélange. Un mélange n'est pas obligatoirement hétérogène. Ainsi, le lait ou l'air, parfaitement homogènes, sont de vrais mélanges. Dans un mélange, il est possible de distinguer ses parties constituantes d'après leurs propriétés caractéristiques.

Par contre, les propriétés d'un composé chimique diffèrent des propriétés de ses constituants. Si le mélange mécanique de soufre finement divisé et de fer en poudre peut être séparé à l'aide d'un aimant, le sulfure de fer FeS n'est pas séparable en éléments par voie mécanique. De plus, un mélange peut présenter n'importe quel rapport de ses constituants, alors que dans les composés chimiques ces rapports sont strictement déterminés.

§ 3. Lois stœchiométriques du point de vue de la théorie atomique et moléculaire. Depuis les temps reculés, l'homme cherche à pénétrer par sa pensée les profondeurs de la matière. Les savants de l'Antiquité (philosophes) méconnaissaient l'expérience comme moyen d'étudier la nature. Ils avaient pour méthode la spéculation. Le philosophe grec Démocrite considérait les atomes en tant que les plus petites particules de la matière, insécables et impénétrables, se mouvant constamment et ne différant les unes des autres que par leurs taille et forme. Pourtant, la doctrine de Démocrite n'avait pas été suivie : l'Antiquité fut dominée par la théorie d'un autre philosophe grec, Aristote, qui prônait l'existence de quatre éléments ou propriétés fondamentales de la nature. L'autorité d'Aristote était tellement grande que ses œuvres furent sanctifiées après sa mort et fermement défendues par l'Eglise. Ce n'est qu'en XVII[e] s. que la doctrine d'Aristote perd sa qualité de vérité infaillible et que celle de Démocrite devient le point de départ de la théorie de la matière.

En 1741, dans son traité *Eléments de la chimie mathématique*, Lomonossov expose les idées qui constituent, au fond, la base de la théorie atomique et moléculaire moderne. Il y écrit que tous les changements des corps se produisent au moyen du mouvement. A la base de ce mouvement on trouve les éléments (il désigna par ce terme les atomes) qui, en se combinant, forment des corpuscules (molécules). L'élément (atome) est la partie du corps qui n'est pas composée d'autres corps plus petits et distincts. La doctrine de Lomonossov était également spéculative.

Ce n'est qu'à la fin du XVIII[e] et au début du XIX[e] s., après qu'on a établi les lois de l'interaction chimique (lois stœchiométriques) * qu'apparaissent des données qui permettent à l'Anglais Dalton de

* La *stœchiométrie* étudie les rapports quantitatifs (en masse et en volume) unissant les corps qui entrent en réaction.

formuler les principes fondamentaux de la théorie atomique (1803). Selon Dalton, tous les atomes de chaque élément sont identiques et se caractérisent, en plus de leurs autres propriétés, par le fait de posséder un poids déterminé qu'il appela poids atomique. A côté de cette caractéristique essentielle de l'atome, Dalton formule son autre propriété: l'indivisibilité.

Aujourd'hui, les principes de la théorie atomique sont universellement admis et n'éveillent aucun doute. Il vaut donc mieux considérer les lois stœchiométriques en se plaçant sur le point de vue de la théorie atomique et non sous l'aspect historique de leur apparition et évolution. Cependant, avant de les aborder, il faut dire quelques mots sur les principes fondamentaux de la théorie atomique et moléculaire et sur la définition actuelle de l'atome et de la molécule.

1° Tous les corps sont constitués de molécules, d'atomes ou d'ions. La molécule est la plus petite particule qui garde encore les propriétés de chaque composé chimique donné.

2° Les molécules sont animées d'un mouvement continu. Ce mouvement s'accélère avec élévation de la température.

3° Les molécules des corps différents se distinguent les unes des autres par leurs masse, taille, composition, structure et propriétés chimiques.

4° Les molécules peuvent être constituées soit d'atomes d'un seul élément (corps simples), soit d'atomes de plusieurs éléments (corps composés). Le nombre et la disposition des atomes dans la molécule sont d'une importance capitale.

5° On appelle atomes les plus petites particules des éléments que l'on ne peut décomposer par voie chimique. Ainsi, l'atome est l'ultime particule qui détermine les propriétés d'un élément.

6° On appelle ions les particules chargées, composées d'atomes séparés ou de groupes d'atomes chimiquement liés qui présentent un excès ou un défaut d'électrons. Suivant le nombre d'électrons excédentaires ou manquants les ions sont à une charge, à double charge, etc.

La *masse atomique* (la *masse atomique relative*) est la masse d'un atome exprimée en unités de masse atomique.

L'*unité de masse atomique* est prise égale a $^1/_{12}$ de la masse atomique de l'isotope du carbone ^{12}C.

La *masse moléculaire* (la *masse moléculaire relative*) est la masse d'une molécule exprimée en unités de masse atomique.

Loi de la conservation de la masse. Cette loi fut découverte par Lomonossov en 1748. Malheureusement, cette découverte de Lomonossov, ainsi que plusieurs autres, demeura ignorée pendant longtemps. Voilà pourquoi la présente loi fut redécouverte en 1774 par Lavoisier. L'énoncé de la loi de la conservation des masses est actuellement le suivant:

La masse des corps qui entrent en réaction est égale à la masse des corps issus de la réaction.

La théorie atomique explique parfaitement cette loi. Lors d'une réaction chimique le nombre d'atomes est le même avant et après la réaction. On peut l'illustrer par l'exemple suivant:

$$H_2SO_4 + 2NaOH = Na_2SO_4 + 2H_2O$$

Pourtant, presque toutes les réactions chimiques s'accompagnent d'effets thermiques: il y a soit dégagement, soit absorption de la chaleur. Les réactions qui dégagent de la chaleur sont *exothermiques*, celles qui en absorbent sont *endothermiques*. L'interaction acide-base s'accompagne toujours de dégagement de chaleur (d'énergie) et la représentation symbolique ci-dessus n'est donc pas une expression complète du processus. Il est plus correct d'écrire cette réaction de la façon suivante:

$$H_2SO_4 + 2NaOH = Na_2SO_4 + 2H_2O + Q$$

où Q correspond à une certaine quantité d'énergie (113,7 kJ en l'occurrence).

Maintenant, lorsque l'équation est écrite sous sa forme complète, nous entrons en contradiction avec la loi de la conservation de la masse. En effet, si l'on se réfère à la relation d'Einstein, l'énergie dégagée au cours d'une réaction doit correspondre à la masse des produits de la réaction inférieure à la masse des réactifs de départ d'une quantité équivalente à l'énergie dégagée.

Calculons cette perte de la masse des produits de la réaction pour l'interaction d'une mole * de H_2SO_4 avec 2 moles de NaOH. Comme nous l'avons indiqué plus haut, l'interaction de ces quantités d'acide sulfurique et d'hydroxyde de sodium fournit une énergie de 113,7 kJ (1 kJ = 10^{10} g·cm²/s²). La relation d'Einstein nous donne la perte de masse (en g):

$$m = \frac{E}{c^2} = \frac{113{,}7 \cdot 10^{10}}{(3 \cdot 10^{10})^2} = 1{,}26 \cdot 10^{-9}$$

où $3 \cdot 10^{10}$ est la vitesse de la lumière, en cm/s.

Les balances les plus perfectionnées qui existent à ce jour ne permettent pas d'enregistrer d'aussi faibles variations de la masse. Ainsi, dans les limites de la précision des appareils de mesure, la loi de la conservation des masses est pratiquement applicable aux réactions chimiques, sans être toutefois théoriquement stricte. On ne peut l'appliquer aux processus qui s'accompagnent d'un très impor-

* Une *mole* correspond à la quantité d'une substance contenant autant de molécules, atomes, ions, électrons ou autres unités de structure que renferment d'atomes 12 g d'isotope du carbone ^{12}C.

On appelle *masse molaire* la masse d'une mole d'une substance. On l'exprime en g/mol ou en kg/mol.

tant dégagement de chaleur, comme c'est le cas des réactions thermonucléaires qui font intervenir les noyaux atomiques.

Les transformations des corps étant presque toujours accompagnées d'une absorption ou d'un dégagement d'énergie et une masse déterminée correspondant à une énergie donnée, la loi de la conservation des masses et celle de la conservation de l'énergie ne peuvent exister l'une sans l'autre. La nature ne connaît qu'une loi unique, la *loi de la conservation de la masse et de l'énergie.*

La *loi des proportions multiples* est énoncée comme suit:

Lorsque deux éléments se combinent en proportions multiples, les diverses masses de l'un des éléments qui s'unissent à une même masse de l'autre sont entre elles comme des nombres entiers, généralement petits.

Cette loi découle avec évidence de la théorie atomique. Ainsi, CO et CO_2 contiennent, pour 12 g de carbone, respectivement 16 et 32 g d'oxygène, c'est-à-dire les masses d'oxygène qui s'unissent à une même masse du carbone sont entre elles dans le rapport de 1 : 2. Un autre exemple est fourni par les oxydes d'azote: N_2O, NO, N_2O_3, $NO_2(N_2O_4)$ et N_2O_5. On y trouve, pour 14 g d'azote, respectivement 8, 16, 24, 32 et 40 g d'oxygène, soit le rapport des nombres entiers 1 : 2 : 3 : 4 : 5.

Il faut dire qu'aujourd'hui on ne peut considérer cette loi comme parfaitement justifiée que si elle est appliquée aux composés à l'état gazeux (ou à l'état vapeur). Les composés à l'état solide peuvent déroger à cette loi.

La *loi des proportions définies* stipule:

Les proportions en masse des différents éléments qui constituent un composé chimique donné sont invariables, quel que soit le mode de préparation de ce composé.

Cette loi est claire et naturelle au point de vue de la théorie atomique. La molécule, particule représentative des caractères propres à chaque espèce chimique, est constituée par un nombre déterminé d'atomes identiques ou différents. La composition de la molécule de tout corps étant invariable (sinon ce serait la molécule d'un autre corps), la composition du corps lui-même l'est également. Les corps de composition invariable ont reçu le nom de *daltonides* en l'honneur de Dalton dont la théorie atomique a beaucoup contribué à faire admettre la loi de proportions définies.

Pourtant, cette loi n'est valable que pour les substances gazeuses ou vaporisables. Les solides peuvent y déroger, ainsi que dans le cas de la loi des proportions multiples. Par exemple, la composition de l'oxyde inférieuer de titane peut varier, suivant les conditions de sa synthèse, entre $TiO_{0.8}$ et $TiO_{1.2}$. Ainsi, TiO est un cas particulier des combinaisons de composition variable. On connaît

actuellement un grand nombre de composés qui ne répondent pas à la loi des proportions multiples et à celle des proportions définies.

De tels composés sont dus à la formation d'un réseau cristallin avec des défauts. Ainsi, TiO cristallise en une structure du type

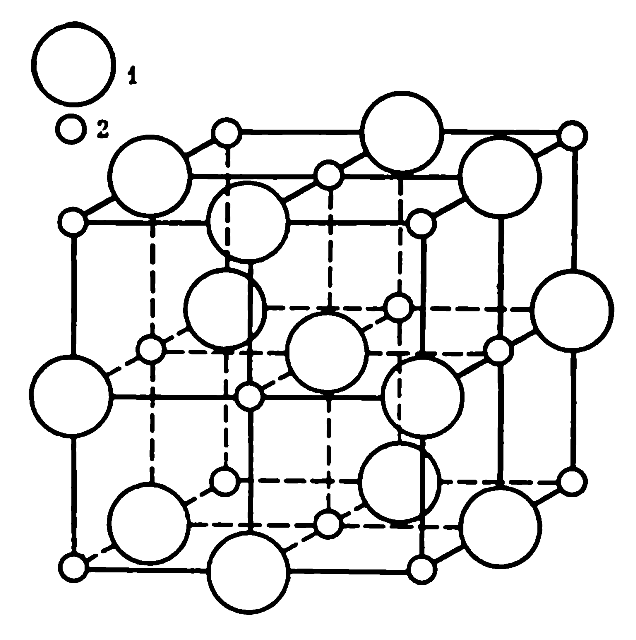


Fig. 2. Réseau cristallin de TiO :
1 — atomes de titane ; *2* — atomes d'oxygène

NaCl (fig. 2). Si l'on représente les nœuds de ce réseau par des crochets et les sites interstitiels par des parenthèses, la structure de TiO_n pourra être schématisée comme suit:

[Ti] [O] [Ti] [O]	[Ti] [ ] [Ti] [O]	[Ti] [O] [Ti] [O]
( ) ( ) ( )	( ) ( ) ( )	(O) ( ) ( )
[O] [Ti] [O] [Ti]	[O] [Ti] [ ] [Ti]	[O] [Ti] [O] [Ti]
( ) ( ) ( )	( ) ( ) ( )	( ) (O) ( )
[Ti] [O] [Ti] [O]	[Ti] [O] [Ti] [O]	[Ti] [O] [Ti] [O]
TiO	TiO_{1-x}	TiO_{1+y}

On voit que le réseau cristallin de TiO_{1-x} possède des lacunes (sites vacants) à l'emplacement de nœuds normalement occupés par les atomes d'oxygène, alors que dans le réseau cristallin de TiO_{1+y} des atomes d'oxygène excédentaires occupent des positions interstitielles. C'est grâce à l'existence de lacunes ou d'atomes excédentaires interstitiels dans le réseau cristallin que certaines substances manifestent beaucoup de propriétés nouvelles bien intéressantes, comme c'est le cas de semiconducteurs.

Pour les différencier des daltonides, on donne aux composés de composition variable le nom de *berthollides*.

La *loi des nombres proportionnels* peut avoir la formulation suivante :

> **Lorsque les masses de deux éléments se combinent exactement avec une même masse d'un autre élément, elles peuvent se combiner exactement entre elles.**

Autrement dit, les éléments se combinent entre eux suivant des proportions déterminées (quantités équivalentes).

L'*équivalent* (nombre proportionnel) d'un élément est la quantité de cet élément (en moles) qui se combine avec une mole d'atomes d'hydrogène ou remplace le même nombre d'atomes d'hydrogène dans les réactions chimiques.

La loi des nombres proportionnels est aussi une conséquence de la structure atomique des corps. Connaissant maintenant la composition des molécules, HCl et NaCl, par exemple, il est facile de voir que la masse d'hydrogène égale à 1 mole d'atomes (1,0079 g) est équivalente à 22,98977 g de sodium (1 mole d'atomes). Dans H_2O et HCl les quantités équivalentes sont 7,999 g d'oxygène et 35,453 g de chlore : ce sont les quantités qui se combinent avec 1 mole d'atomes d'hydrogène.

Ces exemples montrent que les masses équivalentes * coïncident parfois avec les masses atomiques, alors que dans d'autres cas elles ne représentent qu'une fraction de la masse atomique. Pendant longtemps les chimistes n'ont pas eu de méthode précise qui leur aurait permis de déterminer la formule de toute espèce chimique. Ainsi, on attribua à l'eau la formule HO. En prenant pour unité la masse atomique de l'hydrogène, on en déduisait une masse atomique de l'oxygène égale à 8, alors qu'en réalité 8 g/mol représentent la masse équivalente de l'oxygène.

Par ailleurs, on aurait pu établir, au lieu du système des masses atomiques, une échelle des masses équivalentes. Pourtant, ce qui compliquait la tâche, c'est qu'à un même élément peuvent correspondre plusieurs masses équivalentes. C'est ainsi que la masse équivalente du cuivre dans ses combinaisons CuO et Cu_2O est égale, respectivement, à 31,77 et à 63,54 g/mol. Le problème des équivalents des composés chimiques sera discuté plus bas (v. p. 169 et suivantes).

L'établissement par Gay-Lussac de la *loi de la combinaison des gaz en volume* marqua une étape importante dans la création du système des masses atomiques :

> **Dans les mêmes conditions de température et de pression les volumes des gaz réagissants sont dans un rapport simple entre eux, ainsi qu'avec les volumes des produits gazeux issus de la réaction.**

* *Masse équivalente* : masse de l'équivalent d'un corps. On l'exprime en g/mol ou kg/mol.

Ainsi, 2 volumes d'hydrogène et 1 volume d'oxygène s'unissent pour former 2 volumes de vapeur d'eau. En appliquant la théorie atomistique à la loi de Gay-Lussac, le célèbre savant Berzelius considérait que des volumes égaux de gaz devaient contenir le même nombre d'atomes. Pourtant, ces idées ne retrouvaient pas les résultats expérimentaux. Si l'on suit Berzelius, un volume d'hydrogène et un volume de chlore donneraient en se combinant un seul volume d'hydrogène chloré. Or, en réalité on en obtient deux.

En 1811, Avogadro définit la molécule et énonce l'hypothèse qui est devenue aujourd'hui une loi (*loi d'Avogadro*):

Dans les mêmes conditions, des volumes égaux de gaz contiennent le même nombre de molécules.

Cette hypothèse expliquait bien les données expérimentales. Ainsi, deux volumes d'hydrogène chloré ne peuvent provenir d'un volume de chlore et d'un volume d'hydrogène que si les molécules d'hydrogène et de chlore se sont scindées en deux, donnant naissance à deux nouvelles molécules. Les molécules d'hydrogène et de chlore doivent donc comporter plusieurs atomes, dont le nombre serait pair et minimal: deux

$$H_2 + Cl_2 = 2HCl$$

Le nombre de molécules contenues dans une mole (molécule-gramme) de tout corps est égal à $6{,}02 \cdot 10^{23}$. C'est le *nombre d'Avogadro* que l'on désigne par la lettre N.

Si, selon la loi d'Avogadro, des volumes égaux de gaz renferment, dans les conditions identiques, le même nombre de molécules, l'affirmation inverse est également valable: un même nombre de molécules de tout gaz dans les conditions physiques analogues occupe le même volume. Une mole de toute substance renfermant, par définition, toujours le même nombre de molécules, on conçoit qu'une mole de tout corps gazeux occupe toujours le même volume si les conditions demeurent invariables.

Les lois des combinaisons en volume de Gay-Lussac et d'Avogadro conduisent à quelques conclusions importantes.

1° Le volume d'une mole de tout gaz aux conditions normales (0 °C, 0,1 MPa) est égal à 22,414 l (22,4 l pour les calculs approchés).

En utilisant cette valeur, il devient possible de calculer la masse d'un volume donné de gaz, le volume d'une masse donnée de gaz et enfin la masse moléculaire * d'un gaz si l'on en connaît le volume et la masse. Dans ce cas, on doit aussi connaître la température et la pression de ce volume ou de cette masse du gaz.

---

* Pour déterminer la masse moléculaire d'un corps (en unités de masse atomique), on trouve ordinairement la masse molaire de ce corps (en g/mol ou kg/mol), numériquement égale à cette première.

Le calcul est possible soit à l'aide des proportions ordinaires, soit au moyen de l'*équation d'état des gaz parfaits* (*équation de Clapeyron-Mendéléev*) :

$$PV = \frac{m}{M} RT$$

où P, V, m, M et T sont respectivement la pression, le volume, une masse donnée, la masse moléculaire et la température absolue du gaz considéré ;

R est la constante universelle des gaz (le travail d'expansion d'une mole de gaz, lorsque sa température s'accroît d'un degré), égale à 8,314 J/(mol·K).

Connaissant la masse du gaz m et son volume V, ainsi que les conditions dans lesquelles il se trouve (P et T), on peut calculer sa masse molaire ou, en d'autres termes, la masse du gaz contenu dans 22,4 l à 0 °C et sous 0,1 MPa.

EXEMPLE 1. Calculer la masse molaire du dioxyde de carbone si l'on sait qu'à 0 °C et 0,1 MPa 1 l de gaz pèse 1,94 g.

Réponse. Après avoir exprimé les données du problème avec les unités qui conviennent le mieux à la résolution de l'équation d'état des gaz parfaits (R = = 8,31 J/(mol·K) = 8,31 N·m/(mol·K) ; T = 0 °C = 273 K ; P = 0,1 MPa = = 10^5 Pa = 10^5 N/m²; V = 1 l = 10^{-3} m³), on a :

$$M = \frac{mRT}{PV} = \frac{1{,}94 \cdot 8{,}31 \cdot 273}{10^5 \cdot 10^{-3}} = 44 \text{ g/mol}$$

2° On peut calculer la masse moléculaire d'un gaz (ou vapeur) en se servant du rapport des densités du gaz considéré et d'un gaz de référence, dont la masse moléculaire est connue.

Pour trouver la densité d'un gaz par rapport à un autre (qui sert de référence), il suffit de comparer, dans les conditions identiques, les masses de volumes égaux de ces gaz. Le nombre qui montre, de combien de fois la masse du gaz (ou de la vapeur) considéré est supérieure ou inférieure à la masse du même volume du gaz de référence, caractérise la densité du premier gaz par rapport au second. Ainsi, en confrontant dans les mêmes conditions la masse m_1 d'un certain volume du gaz (vapeur) considéré, dont nous désignerons la masse moléculaire par M_x, à la masse m_2 de l'hydrogène occupant le même volume, on obtiendra, d'après la loi d'Avogadro, la proportion

$$\frac{m_1}{m_2} = \frac{M_x}{2{,}016}$$

m_1/m_2 étant la densité du gaz considéré par rapport à l'hydrogène (D_H),

$$M_x = 2{,}016 D_H$$

Si la détermination n'exige pas une précision élevée, on peut admettre que la masse moléculaire d'un gaz ou d'une vapeur est

approximativement égale à sa double densité par rapport à l'hydrogène.

EXEMPLE 2. Déterminer la masse moléculaire de l'azote sachant que sa densité par rapport à l'hydrogène est égale à 13,89.

Réponse. On trouve la masse molaire de l'azote: $M = 2 \cdot 13{,}89 = 28$ g/mol. La masse moléculaire de l'azote est donc égale à 28 unités de masse atomique.

Si le gaz de référence est l'air, dont la masse moléculaire moyenne s'élève approximativement à 29 unités, on obtiendra, grâce au même raisonnement, la relation

$$M_x = 29 D_{air}$$

où D_{air} est la densité du gaz (vapeur) testé par rapport à l'air.

EXEMPLE 3. Déterminer la masse moléculaire de l'oxygène (densité par rapport à l'air = 1,104).

Réponse. Trouvons la masse molaire de l'oxygène: $M = 29 \cdot 1{,}104 = 32$ g/mol. La masse moléculaire de l'oxygène vaut donc 32 unités de masse atomique.

Il faut insister sur le fait que ces procédés de détermination de la masse moléculaire des corps gazeux et vaporisables, que ce soit à l'aide de l'équation d'état des gaz parfaits ou par détermination de la densité relative, ont tous pour base la loi d'Avogadro. Ce n'est que le mode opératoire qui varie d'un procédé à l'autre.

L'évolution de la chimie théorique dans la première moitié du XIXe s. fut beaucoup influencée par la détermination des masses moléculaires suivant le postulat d'Avogadro, même s'il ne s'appliquait qu'aux gaz et aux substances volatiles *. La loi d'Avogadro a permis:

a) de déterminer les masses atomiques des éléments formant des combinaisons gazeuses ou de ceux qui sont gazeux à l'état de corps simples;

b) de découvrir des espèces ayant même composition élémentaire (c'est-à-dire, comportant les mêmes éléments dans le même rapport des masses), mais possédant des masses moléculaires différentes: on apprenait de la sorte à distinguer la formule réelle d'une espèce chimique de sa formule la plus simple. Ainsi, le rapport C : H = 1 : 1 est le même pour l'acétylène comme pour le benzène et la formule la plus simple des deux espèces répond à la composition CH, alors que la détermination des masses moléculaires conduit aux formules vraies: C_2H_2 pour l'acétylène et C_6H_6 pour le benzène;

c) de découvrir nombre de composés ayant même composition élémentaire et mêmes masses moléculaires, mais différant par leurs propriétés chimiques et physiques: isomères.

* C'est seulement vers la fin du XIXe s. que l'on a appris à déterminer la masse moléculaire des substances peu volatiles sur la base des propriétés de leurs solutions diluées: lois de Raoult et de Van't Hoff.

3° Il est possible de trouver les rapports volumiques entre les gaz réagissants et les produits gazeux de la réaction.

Comme un certain volume de tout gaz renferme, dans les conditions identiques, un même nombre de molécules, on en déduit qu'un même nombre de molécules de gaz différents occupe le même volume. La conséquence logique de cette déduction consiste en ce que les rapports volumiques entre les gaz réagissants et les produits gazeux de la réaction répondent à leurs coefficients dans l'équation de la réaction ou inversement, les coefficients de l'équation traduisent les rapports entre les gaz qui entrent en réaction et ceux qui en résultent.

Ainsi, si l'on se réfère à l'équation

$$H_2 + Cl_2 = 2HCl$$

l'interaction d'un volume d'hydrogène avec un volume de chlore doit conduire à deux volumes d'hydrogène chloré.

§ 4. **Degrés d'oxydation des éléments. Classes des composés minéraux. Nomenclature.** Pour établir les formules empiriques et former les noms des composés chimiques, il faut connaître et savoir utiliser les *degrés d'oxydation* des éléments *. Si l'on suppose que les composés chimiques sont formés d'ions, le degré d'oxydation correspondra à la charge de l'ion constituant un composé donné. Mais en réalité, les composés ioniques purs sont pratiquement inexistants, ce qui rend le degré d'oxydation une grandeur conventionnelle. En l'évaluant, on part du fait que dans les combinaisons le degré d'oxydation de l'hydrogène vaut ordinairement +1 et celui de l'oxygène —2. Cette règle ne s'applique pas aux hydrures des métaux actifs (NaH ou CaH_2) où l'hydrogène a un degré d'oxydation —1, au peroxyde d'hydrogène et ses dérivés (H_2O_2 ou BaO_2) où l'oxygène est au degré —1, ainsi qu'au fluorure d'oxygène OF_2 où le degré d'oxydation de l'oxygène est égal à +2.

On détermine le degré d'oxydation des autres éléments en se basant sur le fait que la somme algébrique des degrés d'oxydation des atomes d'une molécule doit être nulle. Ainsi, dans PH_3 le phosphore est au degré —3, car la somme des degrés d'oxydation de trois atomes d'hydrogène est +3. Dans P_2O_3, le phosphore est déjà au degré +3. Cela découle du fait que la somme des degrés d'oxydation de trois atomes d'oxygène est égale à —6. Pour avoir une somme algébrique nulle des degrés d'oxydation dans la molécule P_2O_3, il faut que la somme des degrés d'oxydation de deux atomes de phosphore soit +6. Le degré d'oxydation de chaque atome de phosphore dans ce composé vaut donc +3. Dans HBO_2 le bore possède un degré d'oxyda-

* Le terme *degré d'oxydation* a pour synonymes: état d'oxydation, valence électrochimique, nombre d'oxydation.

tion +3, la somme algébrique des degrés d'oxydation d'un atome d'hydrogène et de deux atomes d'oxygène étant égale à —3.

En règle générale, un élément présente plusieurs valeurs du degré: ainsi, celles du soufre sont d'oxydation +6, +5, +4, +3, +2, +1, 0, —1, —2. Parmi plusieurs degrés d'oxydation d'un élément on peut dégager ceux qui sont *stables* (*les plus fréquents*).

Voyons comment le tableau de Mendéléev permet de déterminer les principaux degrés d'oxydation des éléments. Tout d'abord, il faut distinguer les éléments des sous-groupes principaux de ceux des sous-groupes secondaires: les premiers sont disposés dans les groupes au-dessous des éléments des 2e et 3e périodes, alors que les seconds sont décalés dans le sens horizontal.

On détermine les degrés d'oxydation stables des éléments des sous-groupes principaux en se conformant aux règles suivantes.

Les éléments des groupes I à III possèdent chacun un seul degré d'oxydation: positif et égal au numéro de la colonne. Les éléments des groupes IV à VI présentent, en plus d'un degré d'oxydation positif numériquement égal au numéro de la colonne et d'un degré négatif égal à la différence entre le nombre 8 et le numéro de la colonne, des degrés positifs intermédiaires que l'on obtient en soustrayant du numéro de la colonne le nombre 2. Pour les groupes IV, V et VI les degrés d'oxydation intermédiaires sont respectivement égaux à +2, +3 et +4. Le bismuth, élément de la colonne V, possède presque toujours un degré d'oxydation +3.

Les degrés d'oxydation des halogènes (Cl, Br, I) varient de +7 à —1 en sautant une unité: +7, +5, +3, +1, —1. Le fluor, voisin immédiat de l'oxygène, ne manifeste dans ses combinaisons avec d'autres éléments qu'un seul degré d'oxydation: —1.

Les éléments des sous-groupes secondaires ne présentent aucune relation simple entre leurs degrés d'oxydation stables et le numéro du groupe. Il ne reste donc qu'à retenir les nombres d'oxydation de certains éléments de ces sous-groupes: Cr (+6 et +3), Mn (+7, +6, +4 et +2), Fe, Co, Ni (+3 et +2), Cu (+2 et +1), Ag (+1), Au (+3 et +1), Zn et Cd (+2), Hg (+2 et +1); le mercure au degré +1 ne se rencontre que dans les combinaisons comportant toujours deux atomes de mercure, telles que Hg_2Cl_2.

Dans le cas des composés minéraux on distingue les classes principales suivantes: oxydes, hydroxydes (acides et bases), sels et halogénures d'acides (anhydrides halogénés).

Oxydes. On appelle *oxydes* les composés constitués par deux éléments, dont un est l'oxygène. Les atomes d'oxygène des oxydes ne sont pas liés entre eux, mais seulement avec les atomes de l'autre élément.

On distingue les *oxydes salifiables* et *non salifiables* ou *neutres* (les derniers sont peu nombreux: CO, NO, N_2O). Les oxydes salifiables se subdivisent en *oxydes acides*, *oxydes basiques* et *oxydes am-*

photères. Le caractère d'un oxyde est déterminé par son aptitude à former des sels avec les acides et les bases (ainsi qu'avec les oxydes acides ou basiques).

Les oxydes acides sont ceux qui forment des sels avec les bases ou les oxydes basiques, par exemple:

$$SO_2 + 2NaOH = Na_2SO_3 + H_2O$$

Les oxydes basiques forment des sels avec les acides ou les oxydes acides:

$$FeO + 2HCl = FeCl_2 + H_2O$$

Enfin, les oxydes amphotères forment des sels aussi bien avec les acides (ou les oxydes acides) qu'avec les bases (oxydes basiques)

$$Cr_2O_3 + 2NaOH = 2NaCrO_2 + H_2O$$

$$Cr_2O_3 + 6HCl = 2CrCl_3 + 3H_2O$$

La nature d'un oxyde est fonction de la position de l'élément correspondant dans le tableau périodique de Mendéléev. On sait que dans les périodes les propriétés métalliques des éléments s'accentuent de droite à gauche et dans les colonnes, de haut en bas. C'est le contraire pour les propriétés non métalliques. Dans les sous-groupes principaux la séparation entre les éléments formant les oxydes acides et les éléments qui forment les oxydes basiques passe par les éléments, dont tous les oxydes sont amphotères (diagonale-verticale Be-Al-Ge-Sn-Pb). Les éléments qui se trouvent à droite et en haut de cette ligne sont ceux à oxydes acides, à l'exception des éléments du groupe V, As et Sb, dont les oxydes de composition M_2O_3 sont amphotères (alors que M_2O_5 sont acides), et Bi, dont l'oxyde Bi_2O_3 a un caractère basique. A gauche et en bas de cette même ligne on trouve les éléments formant les oxydes basiques, exception faite de deux éléments du groupe III, Ga et In, dont les oxydes sont amphotères.

Comme exemples d'oxydes amphotères des sous-groupes secondaires citons ZnO, Au_2O_3, Cr_2O_3, MnO_2.

Lorsqu'un élément de cette série forme plusieurs oxydes suivant ses différents degrés d'oxydation, les oxydes amphotères séparent les oxydes basiques et acides de telle sorte que les oxydes qui correspondent aux degrés d'oxydation supérieurs sont acides et ceux qui correspondent aux degrés inférieurs sont basiques. Ainsi, MnO_2 est amphotère, MnO_3 et Mn_2O_7 sont acides, MnO est basique.

Il existe deux nomenclatures pour les combinaisons oxygénées: *traditionnelle* et *internationale*. D'après la nomenclature traditionnelle, la combinaison avec l'oxygène d'un élément ne possédant qu'un seul degré d'oxydation est dite oxyde de cet élément, quelle qu'en soit la composition (K_2O oxyde de potassium, CaO oxyde de calcium, Al_2O_3 oxyde d'aluminium). Si l'élément présente un degré

d'oxydation variable, son dérivé oxygéné correspondant au degré d'oxydation inférieur de l'élément reçoit le nom d'oxyde suivi d'un adjectif se terminant par *eux*: Cu_2O oxyde cuivreux, FeO oxyde ferreux, Hg_2O oxyde mercureux, MnO oxyde manganeux. Dans ce cas, les oxydes qui correspondent au degré d'oxydation supérieur reçoivent la terminaison *ique*: CuO oxyde cuivrique. Fe_2O_3 oxyde ferrique, HgO oxyde mercurique, Mn_2O_3 oxyde manganique.

On appelle *dioxydes* les composés de type MO_2: oxydes qui renferment un atome central tétravalent et deux atomes d'oxygène. Il ne faut pas confondre dioxydes et peroxydes: dans ces derniers deux atomes d'oxygène sont liés à un métal bivalent typique, par exemple:

$$Ba\langle{}^{O}_{O}|$$

Lorsqu'un des composés oxygénés d'un élément (supérieur ou intermédiaire) est un dioxyde (répond à la formule MO_2), sa combinaison oxygénée de degré inférieur MO (parfois M_2O_3) est appelée oxyde de cet élément:

CO_2 dioxyde de carbone	CO oxyde de carbone
SnO_2 dioxyde d'étain	SnO oxyde d'étain (stanneux)
PbO_2 dioxyde de plomb	PbO oxyde plombeux (protoxyde de plomb)
MnO_2 dioxyde de manganèse	MnO oxyde de manganèse (manganeux)
NO_2 dioxyde d'azote	NO oxyde azotique (nitrique)

Les oxydes acides et certains oxydes amphotères sont parfois appelés *anhydrides* des acides correspondants: B_2O_3 anhydride borique. N_2O_3 anhydride nitreux (azoteux), N_2O_5 anhydride nitrique (azotique), As_2O_3 anhydride arsénieux.

Récemment, on a proposé une nomenclature plus stricte des oxydes qui assure une correspondance complète entre leurs formules et noms. Ainsi, si un élément forme plusieurs oxydes, on ajoute au mot « oxyde » un préfixe numérique qui désigne le nombre d'atomes d'oxygène rapportés à un atome de l'élément. Ainsi, M_2O demioxyde *, MO monoxyde, M_2O_3 sesquioxyde, MO_2 dioxyde, M_2O_5 demipentoxyde. MO_3 trioxyde, M_2O_7 demiheptoxyde, MO_4 tétroxyde.

Selon la nomenclature internationale, on donne aux combinaisons oxygénées d'un élément le nom d'oxyde suivi du nom de l'élément avec, entre parenthèses, un chiffre romain qui désigne le degré d'oxydation: CuO oxyde de cuivre (II), Cu_2O oxyde de cuivre (I), Fe_2O_3 oxyde de fer (III), FeO oxyde de fer (II).

* Pourtant, en français on dira « monoxyde de diazote » pour N_2O, ainsi que « trioxyde de dichlore » pour Cl_2O_3, etc. (*N.d.T.*)

Les formules graphiques montrent le nombre de liaisons entre les éléments. Comme l'atome d'oxygène est divalent et que chaque valence est figurée, de façon conventionnelle, par un trait, les structures des oxydes peuvent être schématisées comme suit :

$$M{-}O{-}M \qquad M{=}O \qquad O{=}M{-}O{-}M{=}O \qquad O{=}M{=}O$$

$$\begin{array}{ccc} O & & O \\ & \searrow\!\!\!\!\swarrow & \\ & M{-}O{-}M & \\ O & & O \end{array} \qquad \begin{array}{ccc} O & & O \\ & \diagdown\;\diagup & \\ & M & \\ & \| & \\ & O & \end{array} \qquad \begin{array}{ccc} O & & O \\ & O{=}M{-}O{-}M{-}O & \\ O & & O \end{array} \qquad \begin{array}{ccc} O & & O \\ & M & \\ O & & O \end{array}$$

Acides et bases. L'interaction (directe ou indirecte) des oxydes avec l'eau conduit à leurs formes hydratées qui peuvent avoir la nature d'acides, de bases ou d'hydroxydes amphotères. Les oxydes acides forment avec l'eau les acides :

$$SO_3 + H_2O = H_2SO_4$$

les oxydes basiques, les bases :

$$K_2O + H_2O = 2KOH$$

les oxydes amphotères, les hydroxydes amphotères

$$ZnO + H_2O = Zn(OH)_2 \rightleftarrows H_2ZnO_2$$

Les *acides* se composent d'hydrogène (susceptible d'être remplacé par un métal) et d'un groupe acide.

En règle générale, les acides des éléments des groupes VI et VII se forment à partir d'oxydes de telle façon que le nombre d'atomes d'hydrogène dans la molécule (ou le nombre de molécules d'eau combinées) soit minimal :

$$Cl_2O_7 + H_2O = 2HClO_4$$
$$Cl_2O_3 + H_2O = 2HClO_2$$
$$SO_3 + H_2O = H_2SO_4$$

Les éléments des groupes III à V dans leurs états d'oxydation correspondants forment deux types de combinaisons : *dérivés ortho* (H_3BO_3, H_3AlO_3, H_4SiO_4, H_3PO_3) et *dérivés méta* (HBO_2, $HAlO_2$, H_2SiO_3, HPO_2). Dans la molécule d'un dérivé ortho, le nombre d'atomes d'oxygène est égal à celui d'atomes d'hydrogène et correspond au degré d'oxydation de l'atome central. La seule exception est le cas des acides formés par les éléments du groupe V, de formule générale H_3PO_4, que l'on considère comme des orthohydroxydes et qu'on appelle, par exemple, acide orthophosphorique pour H_3PO_4 ou acide orthoarsénique pour H_3AsO_4.

Si l'on enlève de l'eau à un orthoacide, on peut obtenir un métaacide :

$$H_3PO_4 = H_2O + HPO_3$$

Les métaacides comportent le moins d'atomes d'hydrogène. En détachant une molécule d'eau d'un métaacide, on obtient l'*anhydride d'acide* correspondant:

$$2HPO_3 = H_2O + P_2O_5$$

Les acides du carbone et de l'azote n'existent que sous la forme méta (dans leurs noms le préfixe *méta* est omis).

Il y a des acides qui contiennent deux atomes centraux et un nombre impair d'atomes d'oxygène: $H_2S_2O_7$ acide disulfurique, $H_4P_2O_7$ acide diphosphorique, $H_2Si_2O_5$ acide disilicique. L'ancienne nomenclature leur attribuait souvent le préfixe *pyro* (pyrosulfurique. pyrophosphorique, mais dimétasilicique).

Les chimistes se sont largement servis des préfixes *ortho*, *méta* et *pyro* pour former des noms d'acides. La forme ortho est la plus riche en eau, la forme pyro * en renferme moins. La forme méta ** contient le moins d'eau. L'illustration en est fournie par les équations des réactions correspondantes:

$$P_2O_5 + H_2O = 2HPO_3 \text{ (métaphosphorique)}$$
$$P_2O_5 + 2H_2O = H_4P_2O_7 \text{ (pyrophosphorique)}$$
$$P_2O_5 + 3H_2O = 2H_3PO_4 \text{ (orthophosphorique)}$$

En se représentant la formule graphique de tel ou tel hydroxyde, il faut partir du fait qu'il est constitué par un atome central — métal ou non-métal — lié ordinairement aux hydroxyles OH par l'intermédiaire de l'oxygène. Voilà pourquoi le nombre d'atomes d'hydrogène permet de juger du nombre des groupes OH qui entourent l'atome central. Ainsi, les formules graphiques d'$Al(OH)_3$ et de H_4SiO_4 ont la forme:

```
    /O—H        H—O\   /O—H
Al—O—H              Si
    \O—H        H—O/   \O—H
```

Lorsque la molécule contient plus d'oxygènes que d'hydrogènes, les atomes d'oxygène excédentaires se joignent directement à l'atome central qui dépense alors deux valences par atome d'oxygène. La représentation graphique des formules HNO_2, H_2SO_4 et H_3PO_4

---

* *Pyro*, du grec *pur*, *puros* veut dire « feu ». On s'est servi de ce préfixe parce que les pyroacides étaient préparés en chauffant précautionneusement par flamme les orthoacides, par exemple:

$$2H_3PO_4 = H_2O + H_4P_2O_7$$

Un chauffage plus fort et durable conduisait au détachement d'un plus grand nombre de molécules d'eau et à la formation de métaacides.

** Le préfixe *méta*, d'origine grecque, signifie « après ». Les métaacides sont la dernière forme obtenue en éliminant l'eau des orthoacides. En poursuivant la déshydratation, on assiste à la formation d'oxydes.

donne les formes suivantes:

```
                    H—O     O         H—O
                       \  //             \
H—O—N=O                 S             H—O—P=O
                       /  \\             /
                    H—O     O         H—O
```

Si la molécule possède deux atomes centraux, ces derniers se lient l'un à l'autre par l'intermédiaire d'un oxygène commun, alors que les groupes OH et les autres atomes d'oxygène se répartissent en proportions égales entre les deux atomes centraux. A titre d'exemple, considérons les formules graphiques de l'acide bisulfurique $H_2S_2O_7$ et de l'acide biphosphorique $H_2P_2O_7$:

```
      O   O             H—O           O—H
      ‖   ‖                \         /
H—O—S—O—S—O—H               P—O—P
      ‖   ‖                /‖   ‖\
      O   O             H—O O   O  O—H
```

Un tel arrangement atomique conduit à la règle que l'on applique au calcul de la valence de l'atome central en tenant compte de la composition de sa forme hydratée. Ainsi, dans la molécule H_2SO_4 il y a quatre atomes d'oxygène qui possèdent ensemble huit valences. Or, l'oxygène utilise deux valences pour assurer la liaison avec deux atomes d'hydrogène. Par conséquent, six valences ($4 \cdot 2 - 2 = 6$) sont employées pour attacher l'oxygène à l'atome central. Le soufre y est donc hexavalent.

Cette règle simple est à recommander lorsqu'il s'agit de déduire une formule d'anhydride d'une formule d'acide, car une approche purement arithmétique est grave d'erreurs. Ainsi, dans $HClO_4$ l'atome de chlore central est heptavalent, ce qui correspond à l'anhydride Cl_2O_7. L'équation de la décomposition de l'acide perchlorique sera donc de la forme

$$2HClO_4 = H_2O + Cl_2O_7$$

Les noms des acides, dont l'atome central est au degré d'oxydation numériquement égal au numéro de la colonne dans le tableau périodique de Mendéléev, se forment à l'aide d'un adjectif se terminant par *ique*, dérivé du nom de l'élément: H_2MoO_4 molybdique, HNO_3 azotique (ou bien nitrique, du nom latin de l'azote) et, exceptionnellement, acide aurique pour H_3AuO_3 et ferrique pour H_2FeO_4 (ces deux derniers noms correspondent aux degrés d'oxydation supérieurs des éléments qui ne coïncident pas avec le numéro des groupes: l'or est dans le groupe I et le fer dans le groupe VIII).

Dans les noms des acides formés par les éléments des groupes IV à VI, aux degrés d'oxydation inférieurs des atomes centraux correspondent les noms se terminant par *eux*: H_2SO_3 acide sulfureux, H_2SnO_2 acide stanneux, HNO_2 acide nitreux (azoteux).

3—01151

On utilise les préfixes ortho ou méta, si cela contribue à préciser la formule de l'acide: acide orthoarsénique H_3AsO_4, acide métaarsénique $HAsO_4$.

Pour désigner les degrés d'oxydation des halogènes, on se sert de plusieurs préfixes et terminaisons: *per* et *ique* pour +7, *ique* pour +5, *eux* pour +3, *hypo* et *eux* pour +1. Par exemple, on dénomme $HClO_4$ acide perchlorique, $HBrO_3$ acide bromique, HIO_2 acide iodeux, HClO acide hypochloreux.

Les *bases* contiennent un métal et un ou plusieurs groupes OH. Les bases solubles dans l'eau ont le nom d'*alcalis*.

Traditionnellement, les noms des bases se forment à l'aide du mot *hydroxyde* suivi de l'adjectif approprié: hydroxyde ferrique pour $Fe(OH)_3$, hydroxyde ferreux pour $Fe(OH)_2$. La nomenclature internationale veut qu'on donne à ces bases, respectivement, les noms d'hydroxyde de fer (III) et d'hydroxyde de fer (II).

Suivant le nombre d'hydroxyles qu'elles comportent les bases sont *monoacides* ou *polyacides* (NaOH base monoacide, $Ca(OH)_2$ base diacide).

Les *hydroxydes amphotères* se caractérisent par une dualité acide-base. Ils se comportent comme bases en présence d'acides

$$Zn(OH)_2 + H_2SO_4 = ZnSO_4 + 2H_2O$$

et comme acides en présence de bases:

$$H_2ZnO_2 + 2NaOH = Na_2ZnO_2 + 2H_2O$$

Suite à leur double nature les hydroxydes amphotères possèdent chacun deux noms: $Zn(OH)_2$ (ou H_2ZnO_2) hydroxyde de zinc ou acide zincique, $Al(OH)_3$ (ou H_3AlO_3) hydroxyde d'aluminium ou acide aluminique.

Les *sels* se composent d'un ion métallique (reste de base) et d'un groupe acide. Leur préparation est possible par plusieurs voies. Ils peuvent résulter, par exemple, de l'action d'un acide ou d'un oxyde acide sur une base ou un oxyde basique:

$$2HNO_3 + Ca(OH)_2 = Ca(NO_3)_2 + 2H_2O$$
$$2HNO_3 + CaO = Ca(NO_3)_2 + H_2O$$
$$N_2O_5 + Ca(OH)_2 = Ca(NO_3)_2 + H_2O$$
$$N_2O_5 + CaO = Ca(NO_3)_2$$

Les hydroxydes amphotères ne forment des sels qu'avec les bases ou acides forts:

$$Zn(OH)_2 + H_2SO_4 = ZnSO_4 + 2H_2O$$
$$Zn(OH)_2 + 2NaOH = Na_2ZnO_2 + 2H_2O$$

Les produits de la substitution complète des hydrogènes d'un acide par les atomes de métal sont appelés *sels neutres* (*normaux*).

La nomenclature internationale des sels a pour base les principes suivants.

Lorsque l'atome central de l'acide est un élément des groupes I à VI, son degré d'oxydation correspondant au numéro du groupe est désigné par la terminaison *ate* (ou *iate*) que l'on ajoute à la racine du nom latin de l'atome central de l'acide. Le nom ainsi formé précède celui du métal: K_3AlO_3 orthoaluminate de potassium, KPO_3 métaphosphate de potassium, $BaSeO_4$ séléniate de baryum.

Pour les éléments des groupes IV à VI on désigne le degré d'oxydation inférieur de l'atome central de l'acide à l'aide de la terminaison *ite*: K_2PbO_2 plombite de potassium, $CsNO_2$ nitrite de césium, $CaTeO_3$ tellurite de calcium.

Dans le cas des sels des oxoacides halogénés, les différents degrés d'oxydation de l'atome central sont exprimés à l'aide de préfixes et terminaisons *per* et *ate* pour le degré $+7$, *ate* pour $+5$, *ite* pour $+3$, *hypo* et *ite* pour $+1$: $KClO_4$ perchlorate de potassium, $Ca(BrO_3)_2$ bromate de calcium, KIO_2 iodite de potassium, $Ba(ClO)_2$ hypochlorite de baryum.

Si le métal présente deux degrés d'oxydation, on les indique entre parenthèses: $FeSO_4$ sulfate de fer (II), $Fe_2(SO_4)_3$ sulfate de fer (III) *.

Les noms des sels des hydracides sont dérivés au moyen de la terminaison *ure*: AuCl chlorure d'or (I), $AuCl_3$ chlorure d'or (III), $SnCl_2$ chlorure d'étain (II), $SnCl_4$ chlorure d'étain (IV).

Les polyacides fournissent, à côté des sels neutres, des *sels acides* (*hydrosels*), produits d'une substitution incomplète de l'hydrogène de l'acide par le métal: $NaHSO_4$, KH_2PO_4, $Ca(HCO_3)_2$. On les appelle, suivant la nomenclature utilisée, sulfate acide ou hydrosulfate de sodium pour $NaHSO_4$, phosphate diacide ou dihydrophosphate de potassium pour KH_2PO_4, phosphate monoacide ou hydrophosphate de potassium pour K_2HPO_4, carbonate acide ou hydrogénocarbonate de calcium pour $Ca(HCO_3)_2$.

Le diacide sulfurique peut présenter deux types de groupes acides (SO_4^{2-} et HSO_4^-), d'où deux types de sels: Na_2SO_4 sulfate de sodium et $NaHSO_4$ sulfate acide ou hydrosulfate de sodium (ancien nom: disulfate de sodium). Le diacide carbonique possède deux groupes acides (CO_3^{2-} et HCO_3^-), formant, par exemple, avec le calcium deux sels: $CaCO_3$ carbonate de calcium et $Ca(HCO_3)_2$ carbonate acide ou hydrogénocarbonate de calcium (ancien nom: bicarbonate de calcium). Le triacide orthophosphorique (ou phosphorique) peut avoir trois restes acides (PO_4^{3-}, HPO_4^{2-}, $H_2PO_4^-$) et former trois types de sels: Na_3PO_4 phosphate de sodium, Na_2HPO_4 phosphate monoacide ou hydrophosphate de sodium, NaH_2PO_4 phosphate diacide ou dihydrophosphate de sodium.

* Ou bien, sulfate ferreux et sulfate ferrique, selon l'usage français. (*N.d.T.*)

On obtient les sels acides par les procédés suivants.

1° Neutralisation incomplète d'un acide ou d'un oxyde acide par une base:

$$H_2SO_4 + NaOH = NaHSO_4 + H_2O$$
$$SO_2 + NaOH = NaHSO_3$$

2° Action d'un acide ou d'un oxyde acide sur un sel neutre du même acide:

$$K_2SO_4 + H_2SO_4 = 2KHSO_4$$
$$CaCO_3 + CO_2 + H_2O = Ca(HCO_3)_2$$

Les sels acides se transforment assez aisément en neutres

1° par interaction avec un alcali

$$NaHSO_4 + NaOH = Na_2SO_4 + H_2O$$

2° par interaction avec un autre sel s'il y a formation d'un produit volatil

$$NaHSO_4 + NaCl = Na_2SO_4 + HCl\uparrow$$

3° par chauffage

$$Ca(HCO_3)_2 = CaCO_3 + H_2O + CO_2\uparrow$$

Les *sels basiques* (*hydroxosels*) résultent d'une substitution partielle des hydroxyles de la molécule d'une base par des groupes acides.

Les bases polyacides présentent plusieurs restes. Il y en a trois pour $Al(OH)_3$: $Al(OH)_2^+$, $AlOH^{2+}$ et Al^{3+}. En établissant la formule d'un sel basique, on écrit d'abord le reste basique et puis, à côté, le reste acide. Par la suite on ajuste leur nombre de façon à rendre le sel électroneutre. Supposons que l'on a à écrire la formule du carbonate basique de cuivre. Le reste de la base $Cu(OH)_2$ est $CuOH^+$. Connaissant l'acidité du reste basique et la basicité de l'acide, on obtient la formule du carbonate basique de cuivre: $(CuOH)_2CO_3$.

Pour les bases à trois hydroxyles ou plus il peut y avoir plusieurs sels basiques. Ainsi, $Cr(OH)_3$ et HNO_3 forment deux sels basiques. On déduit leur formule en écrivant d'abord les restes basiques de $Cr(OH)_3$ et en déterminant leurs acidités: $Cr(OH)_2^+$ et $Cr(OH)^{2+}$. Après avoir ajouté les restes acides, on a $Cr(OH)_2NO_3$ et $CrOH(NO_3)_2$.

Toujours suivant la nomenclature utilisée, un sel basique peut avoir deux noms: $Cr(OH)_2NO_3$ nitrate dibasique de chrome ou nitrate de dihydroxochrome, $CrOH(NO_3)_2$ nitrate monobasique de chrome ou nitrate d'hydroxochrome, $Al(OH)_2Cl$ chlorure dibasique d'aluminium ou chlorure de dihydroxoaluminium, $AlOHCl_2$ chlorure monobasique d'aluminium ou chlorure d'hydroxoaluminium.

En représentant graphiquement les formules des sels, il faut se rendre nettement compte de la structure des restes acides et basi-

ques. Ainsi, l'acide orthophosphorique

```
H—O\
H—O—P=O
H—O/
```

peut former trois restes acides:

```
  —O\             —O\           —O\
H—O—P=O          —O—P=O        —O—P=O
H—O/            H—O/           —O/
```

Les sels que l'acide orthophosphorique forme avec les restes de l'hydroxyde de calcium (Ca^{2+} et $CaOH^{+}$) peuvent avoir les formules graphiques suivantes:

```
H—O   O—H            O              HO—Ca—O
  \   /             / \                   |
  O—P=O         Ca—O—P=O        HO—Ca—O—P=O
  /                 /                     |
Ca                 O                HO—Ca—O
  \               /
  O—P=O          Ca
  /   \            \
H—O   O—H           O
                     \
                    O—P=O
                   /  /
                 Ca  /
                   \/
                   O

sel acide        sel neutre        sel basique
```

Nous donnons ci-après les noms de quelques sels répandus.

Acide	Formule de l'acide	Sel neutre
Nitrique	HNO_3	Nitrate
Nitreux	HNO_2	Nitrite
Aluminique (orthoaluminique)	H_3AlO_3	Aluminate (orthoaluminate)
Borique (orthoborique)	H_3BO_3	Borate (orthoborate)
Bromhydrique	HBr	Bromure
Dichromique	$H_2Cr_2O_7$	Dichromate
Iodhydrique	HI	Iodure
Silicique	H_2SiO_3	Silicate
Permanganique	$HMnO_4$	Permanganate
Métaaluminique	$HAlO_2$	Métaaluminate
Métaborique	HBO_2	Métaborate
Métaphosphorique	HPO_3	Métaphosphate
Arsénique	H_3AsO_4	Arséniate

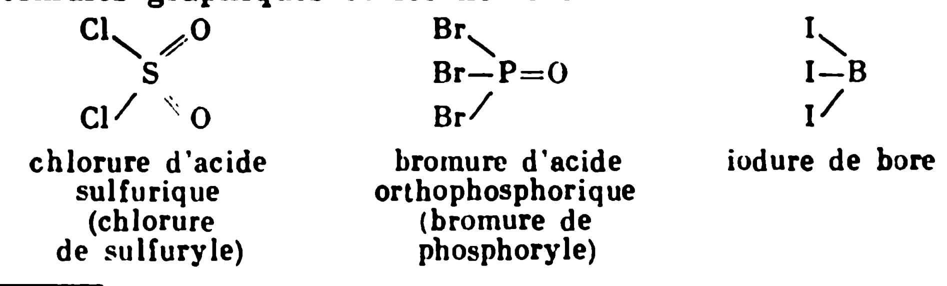
Acide	Formule de l'acide	Sel neutre
Arsénieux	H_3AsO_3	Arsénite
Orthophosphorique	H_3PO_4	Orthophosphate (phosphate)
Pyrophosphorique	$H_4P_2O_7$	Pyrophosphate
Sulfurique	H_2SO_4	Sulfate
Sulfureux	H_2SO_3	Sulfite
Carbonique	H_2CO_3	Carbonate
Phosphoreux	H_3PO_3	Phosphite
Fluorhydrique	HF	Fluorure
Chlorhydrique	HCl	Chlorure
Perchlorique	$HClO_4$	Perchlorate
Chlorique	$HClO_3$	Chlorate
Chloreux	$HClO_2$	Chlorite
Hypochloreux	HClO	Hypochlorite
Chromique	H_2CrO_4	Chromate
Chromeux (orthochromeux)	H_3CrO_3	Chromite (orhochromite)
Cyanhydrique	HCN	Cyanure

Les *halogénures d'acides* sont les produits de substitution des hydroxyles des oxoacides par des atomes d'halogènes.

Lorsqu'on déduit, par exemple, la formule du chlorure d'acide carbonique, on remplace de façon conventionnelle les hydroxyles de l'acide HO—C—OH par les atomes de chlore: Cl—C—Cl.
‖ ‖
O O

La définition des halogénures d'acide que nous avons donnée ci-dessus n'est destinée qu'à déduire leurs formules. Les procédés réels de préparation des halogénures d'acide minéraux sont spécifiques pour chaque composé de cette classe. Il existe également des halogénures d'acide incomplets où les atomes d'halogènes n'ont pas remplacé tous les hydroxyles, ainsi que des halogénures d'acide mixtes qui comportent des atomes d'halogènes différents.

Les noms des halogénures d'acide se composent de celui de l'halogène (avec la terminaison *ure*), ainsi que du nom de l'acide de départ *. Ainsi, les halogénures d'acides SO_2Cl_2, $POBr_3$ et BI_3 ont les formules graphiques et les noms suivants:



chlorure d'acide sulfurique (chlorure de sulfuryle) — bromure d'acide orthophosphorique (bromure de phosphoryle) — iodure de bore

* Ou du radical correspondant. (*N.d.T.*)

Une propriété chimique importante, commune à tous les halogénures d'acide, est leur réaction irréversible avec l'eau, avec formation de deux acides: acide halohydrique (HF, HCl, HBr, HI) et acide dont l'halogénure en question est dérivé:

$$SO_2Cl_2 + 2H_2O = H_2SO_4 + 2HCl$$
$$POBr_3 + 3H_2O = H_3PO_4 + 3HBr$$
$$BI_3 + 3H_2O = H_3BO_3 + 3HI$$

CHAPITRE PREMIER

STRUCTURE ATOMIQUE. CLASSIFICATION PÉRIODIQUE ET LOI PÉRIODIQUE DE MENDÉLÉEV

STRUCTURE ATOMIQUE

La découverte des rayons cathodiques (flux de particules négatogènes) et du photo-effet (émission de particules négatogènes par un métal soumis à l'action de la lumière) dans la seconde moitié du XIXe s. suggéra l'idée d'une constitution complexe de l'atome. Ces découvertes témoignaient de la présence d'électrons dans les atomes. L'étude de la radioactivité des éléments chimiques (rayons α, β et γ) démontra que les atomes possédaient, en plus des électrons, une matière chargée positivement. Les rayons canaux constituèrent une autre preuve de l'existence de particules positogènes à l'intérieur des atomes.

Un argument important en faveur de structure complexe des atomes fut la découverte de la loi de périodicité de Mendéléev:

> **Les propriétés des corps simples, ainsi que les propriétés et les formes des combinaisons sont une fonction périodique des masses atomiques des éléments chimiques.**

Le raisonnement était le suivant: s'il y a une corrélation entre les éléments chimiques constitués d'atomes, c'est que les atomes possèdent quelque chose de commun et, par conséquent, ils doivent avoir une structure complexe.

§ 5. **Modèle planétaire de l'atome.** C'est le physicien anglais Rutherford qui est le fondateur de la théorie moderne de l'atome. Ses expériences convaincantes montrèrent que pratiquement toute la masse ainsi que la matière chargée positivement de l'atome étaient concentrées dans une petite fraction de son volume. Rutherford baptisa cette partie de l'atome *noyau*. La charge positive du noyau était compensée par les électrons qui gravitaient autour. Dans ce modèle atomique, les électrons rappelaient les planètes gravitant autour du Soleil, d'où son nom de *modèle planétaire*. Par la suite, Rutherford put utiliser des résultats expérimentaux pour calculer les charges nucléaires. Elles s'avérèrent égales aux numéros d'ordre des éléments dans la classification périodique de Mendéléev. Les

travaux de Rutherford et de ses disciples donnèrent à la loi périodique de Mendéléev un sens plus clair et une formulation quelque peu différente :

Les propriétés des corps simples, ainsi que les propriétés et les formes des combinaisons d'éléments sont une fonction périodique de la charge nucléaire des atomes des éléments.

Le plus simple noyau atomique est celui de l'hydrogène. Sa charge est égale en valeur et contraire en signe à celle de l'électron. Il a la masse la plus petite parmi tous les noyaux. Le noyau atomique de l'hydrogène fut reconnu pour une particule élémentaire. En 1920, Rutherford lui donna le nom de *proton* (du grec *prôtos*, premier). La masse du proton est approximativement celle de l'unité de masse atomique.

Pourtant, les masses de tous les atomes, celui d'hydrogène excepté, sont numériquement supérieures aux charges des noyaux atomiques. Déjà Rutherford supposait que les noyaux devaient contenir en plus des protons des particules neutres possédant une certaine masse. Ces particules sont découvertes en 1932 par les physiciens allemands Bothe et Becker. Le physicien anglais Chadwick précise leur nature et les appelle *neutrons*. Le neutron est une particule non chargée d'une masse sensiblement proche de celle du proton (donc, de l'unité de masse atomique).

En 1932, le chercheur soviétique Ivanenko et le physicien allemand Heisenberg élaborent, indépendamment l'un de l'autre, la théorie du noyau, selon laquelle les noyaux atomiques se composent de protons et de neutrons.

Considérons la structure de l'atome d'un élément (du sodium par exemple) du point de vue de cette théorie. Le sodium est le 11e élément de la classification périodique, avec un nombre de masse égal à 23. Vu le numéro d'ordre du sodium, sa charge nucléaire vaut 11+. L'atome de sodium possède donc 11 électrons dont la charge totale est égale en valeur à la charge positive du noyau. Si l'atome de sodium perd un éléctron, la charge positive du noyau deviendra supérieure de 1 à la somme des charges négatives des électrons (10) et l'atome de sodium se transformera en ion chargé 1+. La charge du noyau atomique est la somme des charges des 11 protons du noyau, d'une masse totale de 11 unités. Le nombre de masse du sodium s'élevant à 23, la différence 23 — 11 = 12 correspond au nombre des neutrons de l'atome de sodium.

On désigne les protons et les neutrons par le terme *nucléons*. Le noyau de l'atome de sodium en comporte 23, dont 11 protons (numéro d'ordre du sodium) et 12 neutrons. On écrit le nombre total de nucléons (nombre de masse) en haut et à gauche du symbole de l'élément et le nombre de protons (numéro atomique) en bas et à gauche, par exemple $^{23}_{11}Na$.

Tous les atomes d'un élément ont la même charge nucléaire, c'est-à-dire le même nombre de protons dans le noyau. Par contre, le nombre de neutrons varie d'un noyau atomique à un autre, l'élément restant le même. Les atomes qui possèdent un nombre égal de protons et un nombre différent de neutrons sont dits *isotopes*. Ainsi, l'oxygène à l'état naturel se compose de trois isotopes: ${}^{16}_{8}O$[99,76 % (at.)], ${}^{17}_{50}O$[0,04 % (at.)], ${}^{18}_{8}O$ [0,20 % (at.)]

Les atomes d'éléments différents, dont les noyaux comportent un même nombre de nucléons, sont *isobares*, par exemple: ${}^{112}_{48}Cd$ et ${}^{112}_{50}Sn$.

§ 6. **Radioactivité. Réactions nucléaires.** On appelle *radioactivité* la transformation spontanée des atomes d'un élément chimique en atomes d'un autre élément avec émission de quanta d'énergie, de particules élémentaires ou de noyaux. La radioactivité des éléments chimiques est le résultat de l'instabilité des noyaux. On connaît aujourd'hui plusieurs formes de rayonnements émis par les corps radioactifs, dont les plus répandus sont:

1° *Rayonnement alpha*: flux de particules α qui sont des noyaux d'hélium. La charge d'une particule α vaut 2+ et sa masse environ 4 unités. Ainsi, en émettant une particule alpha, le noyau atomique perd une masse égale à 4 u.m.a. et sa charge positive diminue de 2 unités.

2° *Rayonnement bêta*: flux de particules β qui sont des électrons. Au point de vue de la théorie de la structure protonique et neutronique du noyau atomique, l'émission des électrons résulte des transformations de neutrons intranucléaires en protons. La masse de l'électron constituant à peu près 1/2000 de la masse d'un nucléon, l'émission d'un électron n'a pratiquement aucun effet sur la masse du noyau, alors que la charge nucléaire augmente d'une unité.

3° Le *rayonnement gamma* est un flux de photons (quanta d'énergie). En émettant les rayons γ le noyau ne change ni de charge, ni de masse. La radiation γ est le résultat du passage du noyau d'un état excité à un état plus stable énergétiquement. Le noyau s'excite en émettant des particules α ou β. En règle générale, la désintégration bêta s'accompagne d'une radiation γ. Le rayonnement alpha est suivi (mais bien moins fréquemment) d'un rayonnement gamma. Beaucoup plus rares sont les autres formes de la désintégration radioactive que nous laisserons de côté.

En 1913, le physicochimiste américain Fajans et, indépendamment de lui, le radiochimiste anglais Soddy ont formulé la *règle de déplacement*. D'après cette règle, la désintégration alpha conduit à la formation d'un atome de l'élément chimique dont la position dans la classification périodique est rétrogradée de deux places (cases) par rapport à l'élément de départ. En effet, l'émission d'un rayon alpha fait diminuer de deux unités la charge positive du noyau et son nu-

méro atomique. La désintégration bêta fait croître la charge nucléaire et, par conséquent, le numéro atomique de l'élément d'une unité: l'élément formé avance d'une place à droite par rapport à l'élément initial. Le rayonnement gamma ne correspond à aucune transmutation des éléments. L'atome de radium, en émettant une particule α, se transforme en radon, dont il est facile de calculer le numéro atomique et le nombre de masse:

$$^{226}_{88}Ra \rightarrow ^{4}_{2}\alpha + ^{222}_{86}Rn$$

Le mélange naturel des isotopes du potassium renferme parmi autres l'isotope radioactif β: $^{40}_{19}K$. Sa désintégration conduit à l'isotope correspondant:

$$^{40}_{19}K \rightarrow \beta + ^{40}_{20}Ca$$

Il existe quatre familles (séries) d'isotopes radioactifs génétiquement liés, où chaque isotope résulte de la désintégration radioactive du précédent. Ces séries ont été découvertes en étudiant la radioactivité naturelle des éléments lourds de numéro atomique 81 et plus. La figure 3 présente la famille radioactive de l'uranium. On caractérise la vitesse de la désintégration radioactive d'un élément par sa *période de demi-vie*: temps nécessaire pour que la moitié du nombre initial d'atomes se désintègrent. On trouvera les périodes des éléments, ainsi que les types de la désintégration, sur la figure 3. Il faut dire qu'on n'avait pas compris tout de suite que les transmutations radioactives aboutissaient à des isotopes d'éléments connus: voilà pourquoi plusieurs produits de désintégration qui font partie de la famille de l'uranium ont eu leurs propres désignations.

En son temps, la règle de déplacement a permis de lier les séries radioactives à la classification périodique, de prédire l'existence de radioéléments encore inconnus, de caractériser chimiquement les radioéléments à transmutation rapide.

Selon l'avis des savants, la radioactivité joue un rôle important dans le bilan thermique de notre planète. C'est la désintégration radioactive du radium, de l'uranium, du thorium et du potassium qui ferait monter la température des couches de la Terre en moyenne d'un degré par 100 m de profondeur croissante. La couche radioactive de la croûte terrestre possède une épaisseur de plusieurs kilomètres.

Réactions nucléaires. Dans une réaction nucléaire, on assiste à la transmutation des noyaux par l'action de particules élémentaires ou d'autres noyaux. Pratiquement, on réalise une réaction nucléaire en bombardant des noyaux plus lourds par des noyaux plus légers ou par des particules élémentaires. Aujourd'hui, on se sert largement de ce type de réactions pour préparer des isotopes (d'éléments connus), rares à l'état naturel, ou pour synthétiser de nouveaux éléments chimiques.

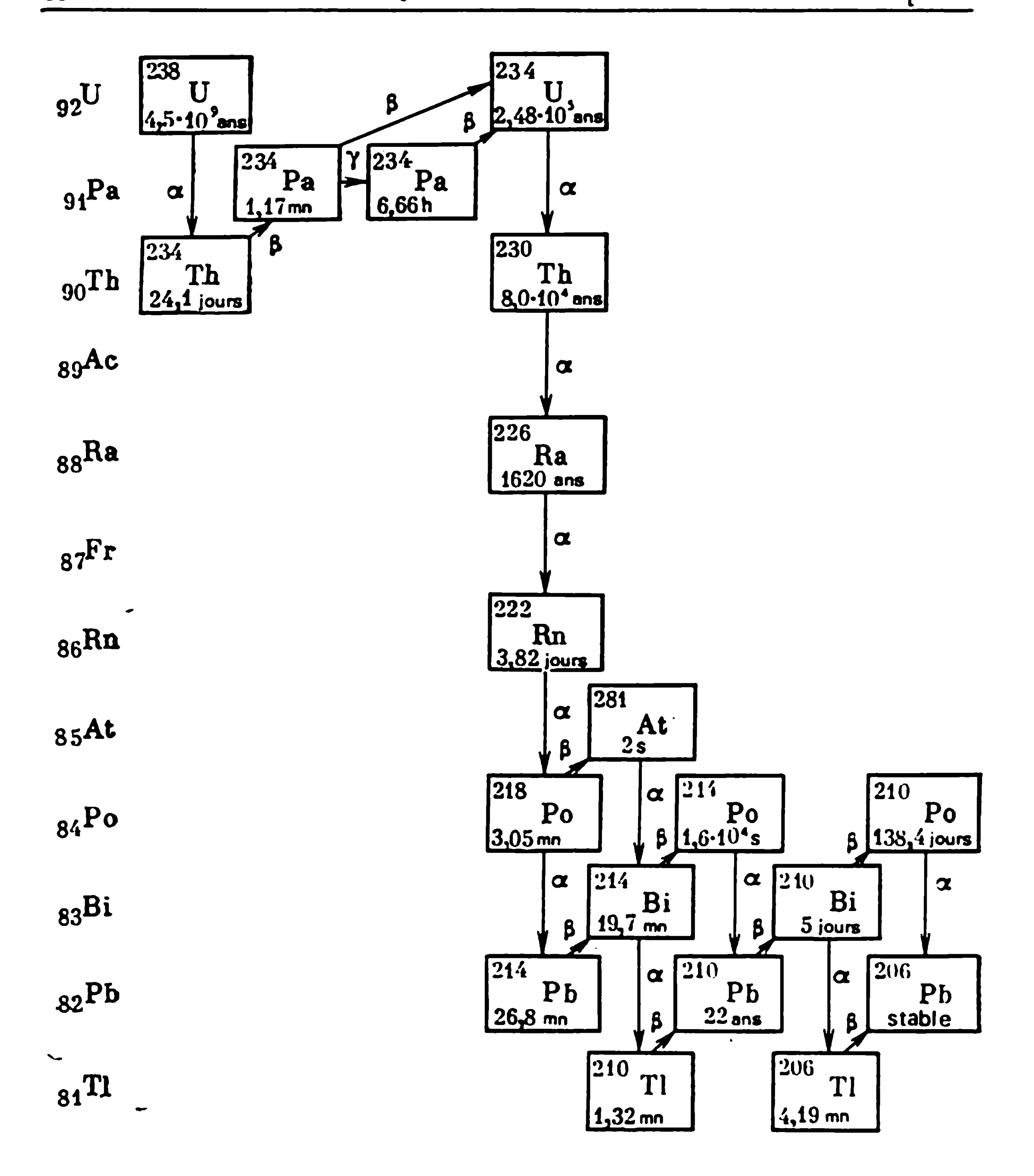


Fig. 3. Famille radioactive de l'uranium

La notation d'une réaction nucléaire rappelle celle d'une réaction chimique. On écrit à gauche les noyaux qui entrent en réaction, à droite les produits de la réaction nucléaire. Ainsi, en irradiant les noyaux d'azote $^{14}_{7}N$ avec des noyaux d'hélium $^{4}_{2}He$ (particules α) on obtient un noyau instable $^{18}_{9}M$ qui émet bientôt un proton $^{1}_{1}p$. Il n'est pas difficile d'identifier l'élément qui résulte de cette réaction

$$^{14}_{7}N + ^{4}_{2}He \rightarrow ^{1}_{1}p + ^{17}_{8}O$$

La nature d'un élément est caractérisée par son numéro atomique : nombre de protons dans son noyau. Dans la présente réaction on obtient l'élément de numéro 8, c'est-à-dire l'oxygène. Le nombre de masse de cet isotope est égal à 17. L'oxygène naturel ne renferme que 0,04 % de cet isotope.

Dans les laboratoires, on utilise comme source de neutrons un mélange constitué par une combinaison quelconque du béryllium et un élément radioactif émetteur de particules α. On a alors la réaction nucléaire suivante :

$$^{9}_{4}\mathrm{Be} + ^{4}_{2}\mathrm{He} \rightarrow ^{12}_{6}\mathrm{C} + ^{1}_{0}n$$

Dès le début des années quarante, on se sert de réactions nucléaires pour obtenir des transuraniens. Le premier transuranien préparé suivant cette voie a été l'isotope neptunium 239 issu du bombardement de l'uranium 238 par des deutérons * de haute énergie :

$$^{238}_{92}\mathrm{U} + ^{2}_{1}\mathrm{D} \rightarrow ^{239}_{92}\mathrm{U} + ^{1}_{1}p$$
$$^{239}_{92}\mathrm{U} \rightarrow ^{239}_{92}\mathrm{Np} + \beta$$

Quelques pays produisent d'importantes quantités (plusieurs tonnes) de combustible nucléaire : plutonium 239. On le prépare dans les réacteurs atomiques par action de neutrons lents sur l'uranium 238. L'uranium 239 instable, produit de cette réaction, se transforme en neptunium 239 en émettant des particules β. Ce dernier isotope présente également une radioactivité bêta et donne par transmutation radioactive le plutonium 239. Les réactions nucléaires correspondantes s'écrivent comme suit :

$$^{238}_{92}\mathrm{U} + ^{1}_{0}n \rightarrow ^{239}_{92}\mathrm{U}$$
$$^{239}_{92}\mathrm{U} \rightarrow \beta + ^{239}_{93}\mathrm{Np}$$
$$^{239}_{93}\mathrm{U} \rightarrow \beta + ^{239}_{94}\mathrm{Pu}$$

Radioactivité artificielle. Il est possible de rendre radioactifs des atomes stables en les bombardant avec des noyaux ou des particules élémentaires. Jadis on ne pouvait utiliser pour un tel bombardement que le flux de particules α (appelées aussi hélions) résultant de la désintégration des éléments radioactifs naturels. Avec la mise en œuvre de divers accélérateurs (cyclotrons, synchrophasotrons) les possibilités d'obtention des isotopes radioactifs artificiels se sont considérablement élargies. Aujourd'hui, plusieurs pays (dont l'U.R.S.S.) possèdent toute une industrie des isotopes radioactifs, dont on fait un large usage dans les laboratoires de recherches et dans l'industrie.

On prépare industriellement l'isotope radioactif bêta de l'hydrogène, le tritium, en soumettant le béryllium au bombardement des

* Les *deutérons* (ou *deutons*), noyaux de l'isotope lourd de l'hydrogène $^{2}_{1}\mathrm{D}$ (deutérium), se composent d'un proton et d'un neutron.

deutons suivant la réaction:

$${}^{9}_{4}\mathrm{Be} + {}^{2}_{1}\mathrm{D} \rightarrow {}^{8}_{4}\mathrm{Be} + {}^{3}_{1}\mathrm{T}$$

Le carbone 14, isotope radioactif, présente une grande valeur pratique. On l'obtient par bombardement neutronique de l'azote:

$${}^{14}_{7}\mathrm{N} + {}^{1}_{0}n \rightarrow {}^{1}_{1}p + {}^{14}_{6}\mathrm{C}$$

Les isotopes radioactifs ${}^{3}_{1}\mathrm{T}$ et ${}^{14}_{6}\mathrm{C}$ (*atomes marqués* ou *traceurs atomiques*) ont permis de résoudre plusieurs problèmes relatifs au mécanisme des réactions organiques. La méthode des traceurs atomiques a joué un rôle important non seulement dans la chimie, mais aussi dans la biologie, la médecine, l'agriculture, ainsi que dans diverses branches industrielles.

§ 7. **Atome de Bohr.** L'atome planétaire de Rutherford reflétait cette vérité évidente que la masse essentielle de l'atome se trouve concentrée dans une fraction minime de son volume, le noyau atomi-

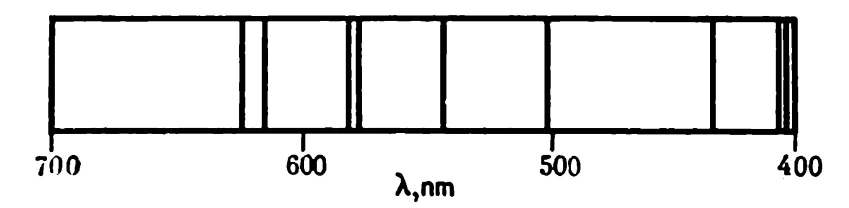


Fig. 4. Une partie du spectre de l'atome de mercure

que, les électrons étant répartis dans le reste du volume atomique. Pourtant, un électron qui décrit une orbite autoura du noyau entre en contradiction avec la théorie du mouvement des charges électriques: l'électrodynamique.

D'abord, un électron gravitant autour du noyau devrait, selon les lois de l'électrodynamique, tombera sur le noyau, car son énergie diminuerait nécessairement du fait du rayonnement. Ensuite, en s'approchant du noyau, cet électron rayonnerait des ondes toujours plus courtes formant un spectre continu. Or, les atomes ne disparaissent pas: les électrons ne se précipitent donc pas sur le noyau. De plus, le spectre d'émission de l'atome est discontinu.

Lorsqu'on porte un métal à sa température d'évaporation, ses vapeurs émettent une lumière, dont la couleur est variable suivant le métal. Le rayonnement de la vapeur métallique, décomposé dans un prisme, donne un spectre constitué de raies lumineuses séparées (fig. 4). Un tel spectre est dit « de raies » (« de lignes »). Chaque raie spectrale se caractérise par une certaine longueur d'onde ou une certaine fréquence du rayonnement électromagnétique. Actuelle-

ment, on mesure les longueurs d'onde en nanomètres (1 nm = = 10^{-9} m) *.

En 1905, Einstein, préoccupé du phénomène de photoeffet (émission d'électrons par des métaux soumis à l'action de la lumière), énonce l'hypothèse, selon laquelle la lumière se propagerait sous forme de photons d'énergie E, liée à la longueur d'onde de la lumière λ et à sa fréquence ν par la relation

$$E = h\frac{c}{\lambda} = h\nu$$

où c est la vitesse de la lumière ($3 \cdot 10^{10}$ cm/s),
h la constante de Planck ($6{,}63 \cdot 10^{-34}$ J·s).

Ainsi, chaque raie spectrale serait due à des protons de même énergie. Par conséquent, les atomes rayonnent de l'énergie sous forme de *photons* ou *quanta d'énergie* ayant des valeurs déterminées pour chaque type d'atome.

En 1903, le physicien danois Bohr introduit dans le modèle planétaire de Rutherford des conceptions quantiques qui expliquent l'origine des spectres atomiques discontinus. Sa théorie de la structure de l'atome d'hydrogène se base sur deux postulats **.

Premier postulat de Bohr:

L'électron gravite autour du noyau, sans rayonner d'énergie, sur des orbites stationnaires strictement définies qui satisfont à la théorie des quanta *.**

L'électron placé sur chacune de ces orbites possède une énergie déterminée. Plus une orbite est éloignée du noyau, plus l'énergie de l'électron occupant cette orbite est élevée.

Dans la mécanique classique, le mouvement de tout objet autour d'un centre est défini par le moment cinétique mvr (où m est la masse du corps en mouvement, v est sa vitesse, r le rayon du cercle). Selon la mécanique quantique, l'énergie de cet objet ne peut avoir que certaines valeurs: elle ne varie que par sauts. D'après Bohr, le moment cinétique de l'électron dans l'atome d'hydrogène ne peut être égal qu'à un nombre entier de quanta d'action ($h/2\pi$). Autrement dit, le produit mvr aura les valeurs $\frac{h}{2\pi}$; $2\frac{h}{2\pi}$; $3\frac{h}{2\pi}$ ou $n\frac{h}{2\pi}$ (où n est un nombre naturel). Cette relation due, probablement, à la seule

---

* Avant 1975-1976, on se servait souvent d'une autre unité de mesure, angström (Å) : 1 Å = 10^{-8} cm (ou 10^{-10} m).

** Postulat: proposition non évidente par elle-même, mais admise comme principe premier sans être démontrée.

*** La *théorie des quanta* fut créée en 1900 par le physicien allemand Planck qui considérait qu'une limite de divisibilité existait non seulement pour la matière et l'électricité, mais aussi pour l'énergie: *quantum d'énergie*.

perspicacité de Bohr, fut ensuite démontrée mathématiquement par le physicien français de Broglie.

Ainsi, le premier postulat de Bohr s'exprime mathématiquement par la relation

$$mvr = n\frac{h}{2\pi} \qquad (1)$$

ou, autrement dit, le moment cinétique angulaire de l'électron ne peut varier d'une façon continue. Sa variation n'est possible que par des portions déterminées (sauts).

En conformité avec l'équation (1) le rayon minimal de l'orbite d'un électron et, par conséquent, l'énergie potentielle minimale (et totale) de l'électron correspond à $n = 1$. L'état de l'atome d'hydrogène dui répond à $n = 1$ est dit *état normal* ou *fondamental*. Un atome d'hydrogène dont l'électron occupe une autre orbite ($n = 2, 3, 4, \ldots$) est *excité*.

L'équation (1) comporte deux inconnues: la vitesse de l'électron et le rayon de son orbite. Si l'on établit encore une équation comportant v et r, il devient possible de calculer les valeurs de ces importantes caractéristiques de l'électron dans l'atome d'hydrogène. On obtient cette seconde équation en prenant en considération l'égalité des forces centrifuge et centripète qui agissent dans le système noyau de l'atome d'hydrogène-électron.

La force centrifuge est égale à mv^2/r. La force centripète qui détermine l'attraction de l'électron par le noyau est définie, selon la loi de Coulomb, par la relation $\frac{e_1e_2}{r^2}$ (e_1 étant la charge de l'électron, e_2 la charge du noyau). Compte tenu de l'égalité des charges de l'électron et du noyau dans l'atome d'hydrogène, on peut écrire:

$$\frac{mv^2}{r} = \frac{e^2}{r} \qquad (2)$$

En résolvant le système des équations (1) et (2) par rapport à v et à r, on trouve:

$$r = \frac{h_2}{4\pi^2 me^2} n^2 \qquad (3)$$

$$v = \frac{2\pi e^2}{h} \frac{1}{n} \qquad (4)$$

Les équations (3) et (4) offrent la possibilité de calculer les rayons des orbites et les vitesses de l'électron pour toute valeur de n. Lorsque $n = 1$, le rayon de la première orbite de l'atome d'hydrogène (rayon de Bohr) vaut 0,053 nm. L'électron se meut sur cette orbite à 2200 km/s. Les équations (3) et (4) montrent que les rayons des orbites électroniques de l'atome d'hydrogène sont entre eux dans le rapport des carrés des nombres naturels et que la vitesse de l'électron diminue, lorsque n augmente.

Deuxième postulat de Bohr:

En passant d'une orbite sur une autre, l'électron absorbe ou émet un quantum d'énergie.

Lorsque l'atome s'excite, c'est-à-dire que l'électron passe de l'orbite la plus proche du noyau sur une orbite plus éloignée, il y a absorption d'un quantum d'énergie. Lorsque, par contre, l'électron passe d'une orbite éloignée sur une orbite plus proche, il y a émission d'un quantum d'énergie $(E_2 - E_1) = h\nu$ (fig. 5). Après avoir déterminé les rayons des orbites et les énergies des électrons qui les occupent, Bohr a calculé l'énergie des photons et les raies qui leur correspondent dans le spectre discontinu de l'hydrogène. Ses résultats retrouvaient les données expérimentales.

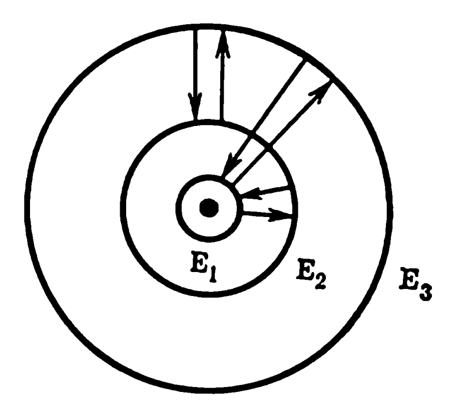


Fig. 5. Schéma des transitions de l'électron

Le nombre n qui détermine les dimensions des rayons des orbites quantifiées, les vitesses des électrons et leurs énergies, a été dénommé *nombre quantique principal*. Par la suite, le physicien allemand Sommerfeld a perfectionné la théorie de Bohr. Il a supposé que l'atome pouvait posséder, outre les orbites circulaires, des orbites électroniques elliptiques: l'existence de ces dernières expliquait l'origine de la structure fine du spectre de l'hydrogène.

Cependant, la théorie de la structure atomique de Bohr-Sommerfeld qui réunissait des conceptions classiques et quantomécaniques était, de la sorte, construite sur des contradictions. Ses défauts principaux se résument à ceci:

1° Cette théorie s'avère incapable d'expliquer tous les détails des caractéristiques spectrales des atomes.

2° Elle ne permet pas le calcul quantitatif de la liaison chimique même dans une molécule aussi simple que celle d'hydrogène.

§ 8. **Propriétés corpusculaires et ondulatoires du microunivers.** Les lois qui décrivent le mouvement des électrons et des autres particules de faible masse (microobjets) diffèrent des lois définissant le mouvement des corps visibles à l'œil nu (macroobjets).

La théorie moderne du mouvement des microobjets est basée sur l'idée de leur double nature. Il est établi que les microobjets se comportent tantôt comme des particules, tantôt comme des ondes.

Propriétés ondulatoires et corpusculaires de la lumière. On s'est aperçu pour la première fois de la double nature des microobjets en étudiant la lumière. D'une part, la lumière présente les phénomènes d'*interférence* et de *diffraction*, propres à tout processus ondulatoire. D'autre part, il y a des faits qui témoignent

des propriétés corpusculaires de la lumière, tel le *photoeffet* : émission d'électrons par des métaux et semiconducteurs soumis à l'action de la lumière, phénomène découvert par Stolétov en 1889.

La théorie ondulatoire de la lumière ne peut expliquer le phénomène de photoeffet défini, en particulier, par les lois suivantes.

1° Le nombre d'électrons libérés par la lumière pendant l'unité de temps est proportionnel au flux lumineux.

2° La vitesse des électrons émis ne dépend pas de l'intensité du foyer lumineux. Elle n'est fonction que de la fréquence de la lumière appliquée et de la nature de la substance.

Au point de vue de la théorie ondulatoire de la lumière, plus la source lumineuse est intense, plus l'amplitude de l'onde lumineuse émise doit être grande. L'énergie que l'électron éjecté peut recevoir serait d'autant plus élevée. Pourtant, selon les résultats expérimentaux, les vitesses des électrons éjectés par la lumière ne subissent aucune influence de l'intensité de la source lumineuse. Elles ne sont déterminées que par la longueur d'onde ou la fréquence de la lumière.

En 1905, Einstein déduit l'équation qui décrit le photoeffet :

$$h\nu = A + \frac{mv^2}{2}$$

où A est le travail d'extraction électronique pour une substance donnée,
m la masse de l'électron,
v sa vitesse.

Il découle de cette équation que si le rayonnement est composé de quanta, les électrons absorbent ces quanta en s'appropriant leur énergie. Lorsque cette énergie est supérieure au travail de sortie de l'électron d'une substance donnée, il quitte cette dernière : alors son énergie diminue de A. L'énergie qui lui reste est l'énergie cinétique de l'électron. Plus la lumière est intense, plus il y a d'électrons qui reçoivent son énergie ; mais la portion d'énergie reste invariable et égale à $h\nu$. Ainsi, les lois du photoeffet peuvent être expliquées de façon satisfaisante si on admet la nature corpusculaire de la lumière.

Propriétés corpusculaires et ondulatoires des particules. En 1924, de Broglie émet l'hypothèse que la double nature corpusculaire et ondulatoire est inhérente non seulement aux photons, mais à tout autre corps matériel. Selon lui, le mouvement de toute particule peut être considéré en tant qu'un processus ondulatoire. De même que la lumière, ce mouvement doit satisfaire à la relation $\lambda = h/mv$ où m est la masse de la particule et v est sa vitesse. Ces ondes pour les particules matérielles ont été baptisées *brogliennes*. L'expérience a confirmé l'hypothèse formulée par de Broglie. En 1927, Davisson et Germer aux Etats-Unis et Tartakovski en U.R.S.S. observent la diffraction des électrons, en utilisant comme réseau de diffraction un cristal ou une lame de chlorure de sodium. Aujourd'hui la diffraction des électrons et des neutrons est devenue un intsrument important de la recherche expérimentale.

Pour estimer l'ordre de grandeur de la longueur d'onde λ liée au mouvement d'une microparticule, nous en ferons le calcul pour l'électron (sa masse est égale à $9{,}11 \cdot 10^{-31}$ kg) se déplaçant à une vitesse de 2200 km/s, soit $2{,}2 \cdot 10^6$ m/s

$$\lambda = \frac{h}{mv} = \frac{6{,}63 \cdot 10^{31-}}{9{,}11 \cdot 10^{-31} \cdot 2{,}2 \cdot 10^6} = 3{,}3 \cdot 10^{-10}\ \text{m} = 0{,}33\ \text{nm}$$

La longueur d'onde calculée est égale à la longueur de la circonférence de la première orbite de Bohr ($r_B = 0{,}053$ nm).

Selon de Broglie, les propriétés ondulatoires de l'électron dans l'atome se manifestent dans le fait que la longueur d'onde caractérisant le mouvement de l'électron doit être contenue dans la longueur de l'orbite un nombre entier

de fois, soit $2\pi r = n\lambda$ (fig. 6). En combinant cette équation à l'équation $\lambda = h/mv$, on obtient celle de Bohr (1).

Ici il faut surtout insister sur le fait que les longueurs d'onde de l'électron dans l'atome ont le même ordre de grandeur que les dimensions de l'atome: autrement dit, il est possible de décrire le mouvement de l'électron dans l'atome en partant de ses propriétés ondulatoires.

Principe d'incertitude. Le physicien allemand Heisenberg a critiqué le modèle planétaire de Bohr en se basant sur la différence fondamentale qui existe entre les macro et les microobjets, notamment quant aux conditions de leur observation.

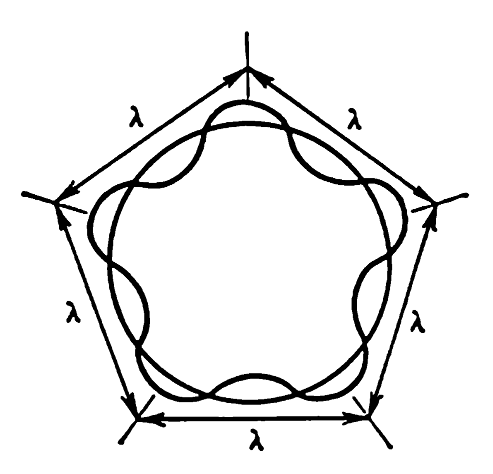


Fig. 6. Onde électronique

On détermine la position et la vitesse d'un macroobjet par observation visuelle. C'est la lumière réfléchie par le corps observé qui fournit l'information nécessaire. Ordinairement, cette lumière n'exerce aucun effet sur la position et la vitesse de l'objet, fût-ce un ballon de football ou une voiture, car l'action de la lumière sur des masses aussi importantes est tout à fait négligeable. Mais les choses se présentent sous un jour tout différent si l'on essaie d'observer l'électron à l'aide de photons, car le photon agit sur l'électron en modifiant de façon considérable la vitesse et la direction de son mouvement. Ainsi, ayant déterminé la position de l'électron, on ne peut plus connaître sa vitesse: elle a changé.

On pourrait essayer d'observer l'électron à l'aide de photons du domaine spectral infrarouge: ces photons possèdent une énergie très faible. Alors, en principe, il serait possible de déterminer la vitesse. Mais, la sensibilité des appareils étant d'autant plus faible que les ondes lumineuses sont plus longues, on ne pourrait déterminer avec précision la position de l'électron. En effet, les ondes infrarouges ont les longueurs de l'ordre de quelques dizaines de milliers de nanomètres, alors que l'électron est à peu près 10 000 fois plus petit.

Heisenberg a déduit la *relation d'incertitude*

$$\Delta p \Delta x \geqslant \frac{h}{2\pi}$$

où Δp est l'incertitude (l'erreur) relative à la valeur de l'impulsion de l'objet (ou sa quantité de mouvement),

Δx l'incertitude sur la position de l'électron.

Ainsi, si l'on a déterminé la position de l'électron à 10^{-10} cm près, l'incertitude sur la vitesse est égale à 58 000 km/s (et l'électron se déplace à 2000 km/s).

Il ne faut pas interpréter le principe d'incertitude comme notre incapacité de mesurer avec précision certaines grandeurs: il s'agit là d'une propriété réelle des objets en mouvement, dont la trajectoire n'est pas une droite ou une courbe coulante, mais présente un certain caractère ondulatoire, pouvant être décrite à l'aide d'équations du mouvement ondulatoire.

Modèle probabiliste de l'atome. La conséquence la plus importante de l'application du principe d'incertitude à la description des processus physiques à l'intérieur de l'atome est l'impossibilité de disposer des coordonnées précises de l'électron à tout moment donné. L'incertitude sur la position et la vitesse de l'électron est tellement

importante qu'on n'espère pouvoir analyser la trajectoire de son mouvement. Pourtant, l'approche probabiliste permet quand même une description de l'atome.

Dans la pratique, on recourt souvent aux lois probabilistes (stochastiques). Dans ces cas-là, on renonce à considérer un seul objet: on étudie le comportement d'un grand ensemble d'objets qui détermine les conditions du comportement du système entier. On a affaire à de tels systèmes en étudiant, par exemple, le trafic des voyageurs: on ne considère pas chaque itinéraire individuel, mais l'intensité du trafic dans une direction donnée. Un autre exemple est fourni par la pression du gaz sur les parois du récipient: les caractéristiques du mouvement d'une molécule peuvent être très variables à chaque instant, alors que le comportement d'un grand ensemble de molécules n'est fonction que de la température et du nombre de particules dans l'unité de volume.

De façon analogue, lorsqu'il s'agit de caractériser le comportement de l'électron dans le champ du noyau atomique, il importe peut-être avant tout de connaître non la position de l'électron par rapport aux trois coordonnées, mais uniquement la probabilité de sa présence dans un volume déterminé de l'atome

Equation de Schrödinger. De Broglie avait posé la première pierre de la mécanique quantique (ondulatoire) qui décrit le mouvement des microparticules. La théorie moderne de la structure atomique tire son origine de la description quantomécanique de l'atome par Schrödinger. Ce dernier a proposé une méthode d'expression des lois du mouvement des particules auxquelles on a affaire dans la théorie des atomes et des molécules.

On peut comparer l'onde électronique à une *onde stationnaire* qui apparaît, par exemple, sur une corde dont l'une des extrémités est fixe et l'autre soumise

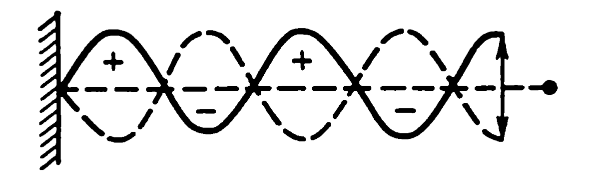


Fig. 7. Schéma d'une onde stationnaire

à un mouvement de montée et de descente dans un même plan (fig. 7). Une onde stationnaire se caractérise par son mouvement forcé où les maxima et les minima de l'amplitude, de sens opposés, se succèdent restant dans le même plan. L'amplitude est nulle à mi-chemin entre le maximum et le minimum: c'est le point nodal ou le nœud. En passant par le nœud, l'onde change de sens et, donc, de signe. Comme l'onde stationnaire ne se déplace que dans un seul plan, son amplitude n'est fonction que d'une seule coordonnée.

Les ondes électroniques pouvant se propager dans n'importe quels plans, leur amplitude est une fonction de trois coordonnées: $\psi(x, y, z)$. On l'appelle

usuellement *fonction d'onde*. Schrödinger a déduit une équation qui lie l'énergie d'un système électronique à la fonction d'onde. L'équation de Schrödinger pour le mouvement d'une seule particule, tel l'électron dans l'atome d'hydrogène, a la forme générale suivante :

$$-\frac{h}{8\pi^2 m}\left(\frac{\partial^2\psi}{\partial x^2}+\frac{\partial^2\psi}{\partial y^2}+\frac{\partial^2\psi}{\partial z^2}\right)+U\psi=E\psi$$

U étant l'énergie potentielle de l'électron,
E l'énergie totale de l'électron.

Sans élucider le sens mathématique de l'équation de Schrödinger, mentionnons ses particularités.

1° L'équation n'a des solutions que pour certaines valeurs déterminées de l'énergie de l'électron. Le caractère quantique du comportement de l'électron dans l'atome se présente donc comme la conséquence de la résolution de l'équation utilisant les caractéristiques ondulatoires du mouvement de l'électron.

2° Les solutions de l'équation expriment les probabilités de trouver l'électron en tel ou tel point de l'espace entourant le noyau atomique, sans lier aucunement cette probabilité à la trajectoire du mouvement de l'électron. Dans le cas de systèmes polyélectroniques, la résolution de l'équation se complique : sa résolution rigoureuse n'est possible à l'heure actuelle que pour l'atome d'hydrogène (et les particules hydrogénoïdes, c'est-à-dire monoélectroniques, tels He^+, Li^{2+}, . . .).

Dans l'équation de Schrödinger la fonction d'onde possède un sens physique limité, mais, ce qui est important, ψ^2 est la mesure de la probabilité de présence de l'électron dans un certain volume à la distance r du noyau. La fonction $4\pi r^2\psi^2$ définit la probabilité de trouver l'électron dans une certaine couche sphérique ($4\pi r^2$ est la surface d'une sphère de rayon r) à la distance r du noyau. Dans l'atome d'hydrogène le maximum de cette fonction pour l'électron de la plus petite énergie correspond à la distance égale au rayon de Bohr.

Souvent on préfère considérer l'électron comme étalé sur l'atome sous la forme d'un nuage électronique. La fonction ψ^2 devient alors la mesure de la densité électronique dans un volume donné. Cette représentation de l'électron sous l'aspect d'un nuage, dont la densité en tout point est proportionnelle à ψ^2, est très répandue et utile. Le modèle probabiliste de l'atome rend vide de sens la notion d'orbite électronique : on n'y a affaire qu'à la densité électronique étalée dans l'espace. La figure formée par l'électron « étalé » a le nom d'*orbitale*. On peut considérer que l'orbitale est l'espace comprenant 90 % du nuage électronique. Il est possible d'obtenir l'orbitale sous la forme d'une fonction d'onde ψ en résolvant l'équation de Schrödinger. L'orbitale (la fonction d'onde) change donc de signe en passant par le point nodal.

Une caractéristique très importante d'une orbitale est son type de symétrie. On appelle *orbitaless* les orbitales à symétrie sphérique.

Les orbitales à symétrie axiale qui ont la forme d'haltères sont dénommées *orbitales p*. Les *orbitales d* et *f* ont une forme plus compliquée.

La résolution de l'équation de Schrödinger montre qu'un niveau électronique peut contenir une orbitale *s*, trois orbitales *p*, cinq orbitales *d* et sept orbitales *f*. Les axes de trois orbitales *p* forment entre eux des angles de 90°.

Les états quantiques discrets de l'électron dans l'atome se manifestent dans la différence des formes des orbitales, ainsi que dans l'absence de formes intermédiaires et dans le fait que les orbitales ont une orientation spatiale déterminée: certaines directions privilégiées se peuplent d'électrons, alors que d'autres restent vides.

Caractéristiques quantiques des états électroniques dans l'atome (nombres quantiques). Les différentes formes des orbitales correspondent aux différences dans le caractère du mouvement de l'électron. L'absence de formes transitoires entre, par exemple, les orbitales *s* et *p* atteste que le passage de l'électron d'un état à un autre se fait par saut. Ainsi, l'électron présente des états quantiques différents suivant l'orbitale qu'il occupe.

Il existe un système de caractéristiques quantiques de l'électron (nombres quantiques) qui sert à définir l'état de l'électron dans l'atome.

Nombre quantique principal. L'énergie de l'électron et la taille du nuage électronique sont déterminées par la grandeur n. Plus n est élevé, plus la taille du nuage électronique et l'énergie de l'électron sont importantes. Le nombre quantique principal n peut prendre toute valeur entière: 1, 2, 3, 4, . . .

Nombre quantique orbital. L'étude des spectres atomiques a révélé que les raies spectrales ont, elles aussi, une structure complexe. Elles sont composées de lignes fines rapprochées les unes des autres. Sachant que toute raie du spectre est le résultat d'un passage quantique déterminé de l'électron, on peut admettre qu'un niveau énergétique se compose de plusieurs sous-niveaux énergétiques.

L'énergie d'un électron dépend non seulement de la distance qui le sépare du noyau, mais aussi de son moment cinétique mvr. Le moment cinétique orbital de l'électron est également soumis aux lois de la quantification: il ne peut prendre que des valeurs déterminées. Le moment cinétique orbital de l'électron est caractérisé à l'aide du nombre quantique l, dit nombre quantique orbital ou secondaire. C'est un entier variant de 0 à $(n - 1)$. A chaque valeur de l correspond un moment cinétique orbital déterminé de l'électron, alors qu'à chaque moment orbital correspond une forme déterminée de l'orbitale.

Le premier niveau énergétique ($n = 1$) ne peut donc posséder qu'un seul sous-niveau à $l = 0$. Pour le niveau énergétique à $n = 2$ deux sous-niveaux sont possibles: à $l = 0$ et $l = 1$. Le niveau à $n = 3$ peut se composer de trois sous-niveaux: $l = 0$, $l = 1$ et

$l = 2$. Le nombre de sous-niveaux énergétiques possibles est strictement déterminé et numériquement égal au nombre quantique principal.

Usuellement, on désigne les sous-niveaux quantiques à $l =$ $= 0, 1, 2, 3, \ldots$ à l'aide de lettres et on leur attribue le nom d'*états*

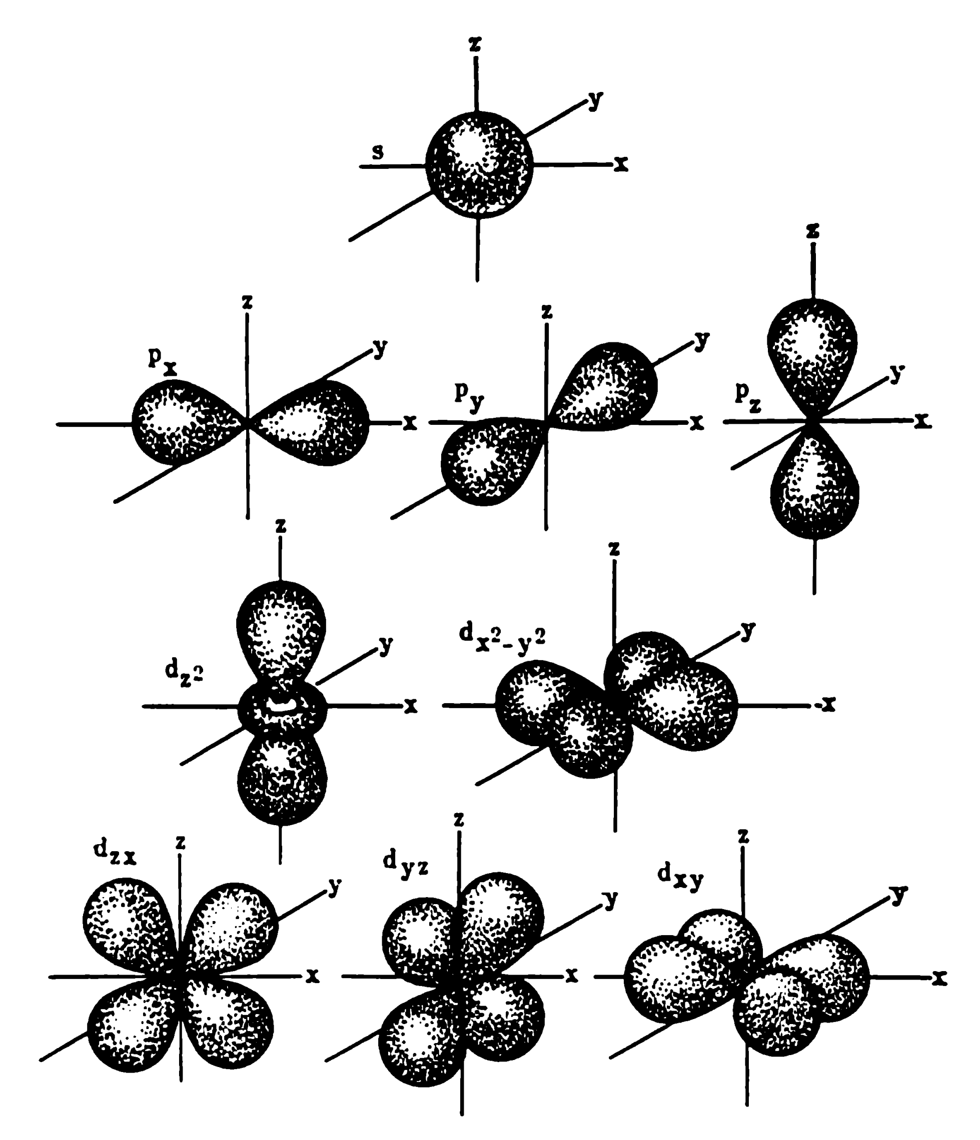


Fig. 8. Formes des orbitales électroniques pour quelques états électroniques différents dans les atomes

électroniques (respectivement, états *s*, *p*, *d*, *f*). Un électron dans l'état *s* est appelé *électron s*, etc. Il découle de la résolution de l'équation de Schrödinger (fig. 8) que les électrons *s* ($l = 0$) occupent des orbitales sphériques, les orbitales des électrons *p* ($l = 1$) sont en forme d'haltère, celles des électrons *d* ont la forme d'une rosette, tandis que les électrons *f* forment des nuages encore plus compliqués.

L'usage veut que l'on désigne les états énergétiques de l'électron avec des chiffres et des lettres. On place le chiffre correspondant au nombre quantique principal devant la lettre qui caractérise le nombre quantique secondaire. Ainsi, l'électron de l'atome d'hydrogène peut présenter l'état 2*s*. Cela veut dire qu'il se trouve sur le deuxième niveau énergétique dans l'état *s*: son nuage électronique est sphérique. La notation 3*p* caractérise un électron qui occupe le troisième niveau énergétique dans l'état *p* (nuage électronique en forme d'haltère).

Nombre quantique magnétique. Si l'on examine le spectre des atomes d'hydrogène placés dans un champ magnétique extérieur, on peut remarquer que les raies spectrales se dédoublent encore plus. Il s'ensuit que les sous-niveaux énergétiques se décomposent à leur tour en champ magnétique. Comme l'enseigne le cours de physique, le mouvement de l'électron (courant électrique!) suivant un circuit crée un champ magnétique, la ligne qui passe par le nord et le sud de ce champ étant perpendiculaire au plan du circuit. Le moment cinétique orbital est indissolublement lié au champ magnétique de l'électron en mouvement; par conséquent, les caractéristiques magnétiques du mouvement de l'électron doivent présenter une corrélation avec le nombre quantique orbital l.

L'énergie de l'électron est fonction de l'orientation de son orbitale par rapport au champ magnétique extérieur. Elle est déterminée par l'interaction des champs magnétiques. C'est une grandeur quantifiée (qui varie par sauts). Voilà pourquoi les orbitales ne se disposent dans l'espace que d'une façon déterminée. Ainsi, les orbitales *p* qui ont la forme d'un haltère s'orientent perpendiculairement les unes aux autres suivant les axes des coordonnées cartésiennes. En conformité avec la direction des coordonnées les orbitales *p* sont désignées p_x, p_y ou p_z (v. fig. 8).

Dans le cadre de la mécanique quantique, le nombre des différentes orientations spatiales des orbitales est caractérisé par le nombre quantique magnétique m_l. Pour chaque valeur donnée du nombre quantique secondaire l le nombre quantique magnétique prend toutes les valeurs entières de $+l$ à $-l$, 0 inclu. Lorsque $l = 0$, m_l ne peut être que nul, ce qui veut dire que chaque couche ne peut contenir qu'une seule orbitale *s* orientée d'une seule manière possible. Lorsque $l = 1$, m_l prend les valeurs +1, 0, —1, la couche pouvant renfermer trois orbitales. Lorsque $l = 2$, m_l peut valoir +2, +1, 0, —1, —2: cinq orbitales *d* possibles. Suivant leur configuration spatiale ces orbitales reçoivent les désignations d_{z^2}, $d_{x^2-y^2}$, d_{zx}, d_{zy} et d_{xy} (v. fig. 8). Enfin, lorsque $l = 3$, m_l prend les valeurs +3, +2, +1, 0, —1, —2, —3: sept orbitales *f*.

Nombre quantique de spin. Outre le moment cinétique orbital, l'électron possède son propre moment cinétique dû à la rotation de l'électron sur lui-même. Ce mouvement de rotation est dit *spin*.

Ainsi qu'à tout autre mouvement, il lui correspond un moment cinétique. D'une façon approchée, le spin électronique peut être représenté en tant que la rotation de l'électron autour de son axe dans le sens des aiguilles d'une montre ou dans le sens inverse. Le moment de spin électronique est une grandeur quantifiée qui peut prendre deux valeurs: $+1/2$ et $-1/2$ ou tout simplement $+$ et $-$. Le nombre de spin s est le quatrième nombre quantique.

Etats énergétiques de l'électron dans l'atome d'hydrogène. L'atome d'hydrogène possède un seul électron dont l'état fondamental se caractérise par les nombres quantiques suivants: $n = 1$, $l = 0$, $m_l = 0$, $s = +1/2$ ou $-1/2$. Lorsque l'électron s'excite, le nombre quantique principal peut prendre les valeurs 2, 3, 4, etc. Le *Tableau I* regroupe tous les états électroniques possibles qui correspondent aux nombres quantiques principaux de 1 à 5.

Tableau I

Etats possibles de l'électron dans l'atome d'hydrogène

Nombres quantiques				Nombre d'états électroniques	Etat quantique de l'électron	Nombre total d'états électroniques
principal n	secondaire l	magnétique m_l	de spin s			
1	0	0	$+-$	2	s	2
2	0	0	$+-$	2	s	8
	1	$+1, 0, -1$	$+-$	6	p	
3	0	0	$+-$	2	s	18
	1	$+1, 0, -1$	$+-$	6	p	
	2	$+2, +1, 0, -1, -2$	$+-$	10	d	
4	0	0	$+-$	2	s	32
	1	$+1, 0, -1$	$+-$	6	p	
	2	$+2, +1, 0, -1, -2$	$+-$	10	d	
	3	$+3, +2, +1, 0, -1, -2, -3$	$+-$	14	f	
5	0	0	$+-$	2	s	50
	1	$+1, 0, -1$	$+-$	6	p	
	2	$+2, +1, 0, -1, -2$	$+-$	10	d	
	3	$+3, +2, +1, 0, -1, -2, -3$	$+-$	14	f	
	4	$+4, +3, +2, +1, 0, -1, -2, -3, -4$	$+-$	18	g	

Lorsque l'équation de Schrödinger est résolue de façon stricte, on arrive à calculer les énergies qui correspondent à chaque état électronique. Parfois, on représente les états électroniques qui répondent à des valeurs déterminées de n, l et m_l à l'aide de cases. Il y en

a deux, qui ne diffèrent que par leurs nombres quantiques de spin. La case est la représentation symbolique d'une orbitale.

§ 9. **Atomes polyélectroniques.** La résolution stricte de l'équation de Schrödinger est possible dans le cas de l'atome d'hydrogène. On trouvera sur la figure 9 le schéma des états électroniques dans l'atome d'hydrogène pour les nombres quantiques principaux de 1 à 4.

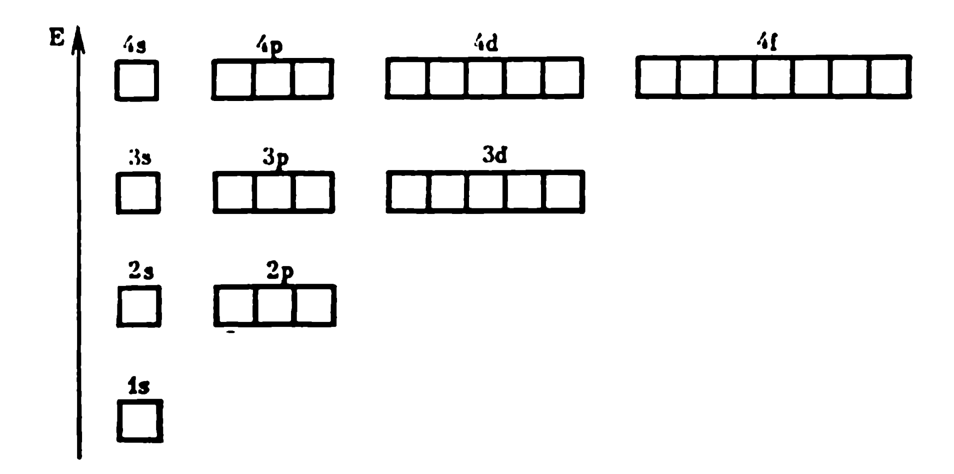


Fig. 9. Energies des niveaux électroniques dans l'atome d'hydrogène

Dans les limites d'un même nombre quantique principal les états électroniques (*s*, *p* et *d*) de l'atome d'hydrogène sont dégénérés: ils ont tous la même énergie.

S'il n'y avait aucune interaction entre les électrons d'un atome, on retrouverait les mêmes états électroniques dans un atome à électrons multiples. Mais, en réalité, les électrons se repoussent mutuellement. Ainsi, l'électron périphérique d'un atome est attiré par le noyau, mais repoussé par les électrons internes. Le noyau est pour ainsi dire blindé par les électrons internes, comme si sa charge diminuait jusqu'à une certaine valeur « effective ». Le blindage par les électrons internes est très sensible au niveau des électrons *d*, moins pour les électrons *p* et encore moins pour les électrons *s*. La dégénérescence des électrons se trouve ainsi levée: leurs énergies sont devenues différentes. On trouvera sur la figure 10 le schéma des états électroniques dans des atomes à plusieurs électrons.

Dans le cas des atomes polyélectroniques, on est obligé de se servir de solutions approchées de l'équation de Schrödinger. Il existe une règle (formulée par le savant soviétique Kletchkovski) qui permet de disposer les états électroniques (orbitales) dans l'ordre de leur énergie croissante. La disposition des orbitales suivant leurs énergies, représentée sur la figure 10, n'est valable que pour les éléments légers. En commençant par le zinc, suite à l'accroissement

de la charge positive du noyau, la situation se complique. On reparlera de ce problème plus loin.

La structure électronique détermine les propriétés chimiques des éléments et de leurs combinaisons. Si l'on veut prédire les propriétés chimiques des éléments, il faut savoir établir la structure électroni-

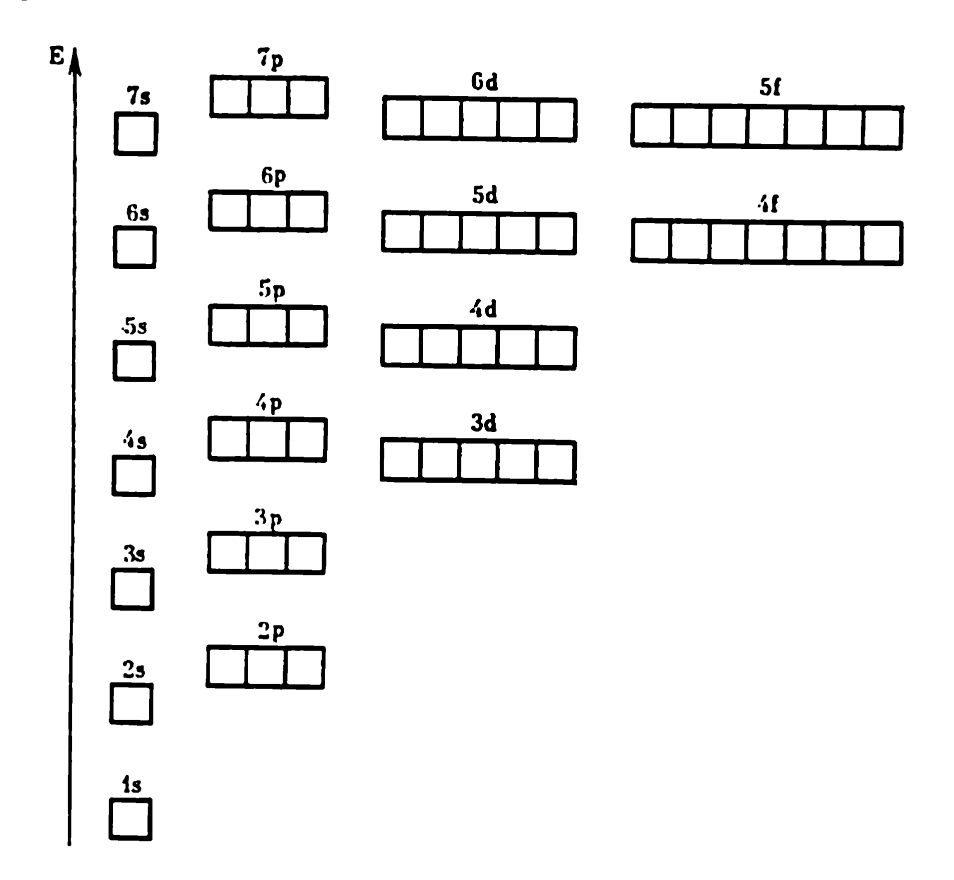


Fig. 10. Energies des niveaux électroniques dans les atomes à électrons multiples

que des atomes. C'est essentiellement le principe de Pauli et la règle de Hund qui régissent le remplissage des couches électroniques des atomes.

Nombre d'électrons sur les niveaux et les sous-niveaux électroniques. Principe de Pauli. Le principe de Pauli s'énonce comme suit:

Un atome ne peut contenir deux électrons dans les états caractérisés par quatre nombres quantiques tous identiques.

En établissant la structure électronique d'un atome à électrons multiples, il faut partir du fait que les électrons remplissent toutes les orbitales de l'atome dans l'ordre d'accroissement de l'énergie de l'électron sur chacune des orbitales (v. fig. 10). Le principe de Pauli donne la possibilité de calculer la capacité des niveaux et des sous-

niveaux électroniques, qui s'avère égale au nombre des états électroniques correspondants (v. *Tableau 1*).

Lorsque le nombre quantique principal $n = 1$, le nombre quantique orbital l et le nombre quantique magnétique m_l n'ont qu'une seule valeur: 0. Alors la seule distinction possible entre les électrons se situera au niveau de leurs nombres quantiques de spin. La première couche électronique ne présente donc que deux états quantiques possibles caractérisés par les nombres quantiques suivants *: $n = 1$, $l = 0$, $m_l = 0$, $s = +1/2$ et $n = 1$, $l = 0$, $m_l = 0$, $s = -1,2$. La notation abrégée pour la première combinaison: 1 ; 0 ; 0 ; +1/2, pour la seconde : 1 ; 0 ; 0 ; —1/2. La première couche électronique ne pouvant avoir qu'une seule valeur du nombre quantique orbital (0), les deux électrons de cette première couche sont des électrons *s*, qui occupent des orbitales *s* de symétrie sphérique. L'élément qui possède un seul électron sur l'orbitale 1*s* est l'hydrogène, alors que dans l'atome d'hélium l'orbitale 1*s* est peuplée de deux électrons. La notation pour la structure électronique de l'hydrogène est $1s^1$, pour l'hélium $1s^2$ **. Dans l'atome d'hélium la première couche électronique qui contient 2 électrons est donc complètement remplie (saturée).

Revenons au *Tableau 1*. Lorsque $n = 2$, l peut prendre deux valeurs: 0 et 1. Pour $l = 0$ deux combinaisons de nombres quantiques sont possibles: 2 ; 0 ; 0 ; +1/2 et 2 ; 0 ; 0 ; —1/2. Ainsi, la deuxième couche électronique peut contenir également deux électrons *s* ($l = 0$).

Lorsque $l = 1$, le nombre quantique magnétique prend déjà trois valeurs: +1, 0, —1, et les combinaisons possibles des nombres quantiques sont les suivantes:

2 ; 1 ; +1 ; +1/2   2 ; 1 ; +1 ; —1/2
2 ; 1 ; 0 ; +1/2   2 ; 1 ; 0 ; —1/2
2 ; 1 ; —1 ; +1/2   2 ; 1 ; —1 ; —1/2

La deuxième couche électronique peut donc contenir encore six électrons: électrons *p*, dont les orbitales ont la forme d'un haltère. Au total, il peut y avoir huit électrons sur la deuxième couche électronique: deux électrons *s* et six électrons *p*. La deuxième couche complète s'écrit $2s^22p^6$.

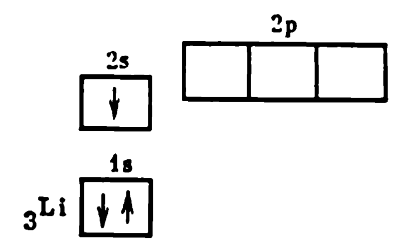
En poursuivant l'examen du *Tableau 1*, on comprendra facilement que la troisième couche peut comporter 18 électrons ($3s^23p^63d^{10}$) et la quatrième 32 électrons ($4s^24p^64d^{10}4f^{14}$). Les couches électroniques sont respectivement désignées par les lettres *K* (première couche,

* Dans tous les cas, on dispose les nombres quantiques selon l'ordre strictement défini: n, l, m_l, s.

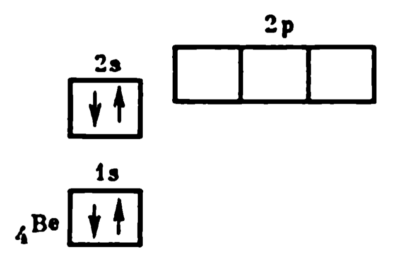
** Le premier chiffre est le nombre quantique principal. La lettre qui indique le type d'orbitale porte en exposant le nombre d'électrons occupant l'orbitale de ce type.

$n = 1$), L ($n = 2$), M ($n = 3$), N ($n = 4$), O ($n = 5$), P ($n = 6$) et Q ($n = 7$).

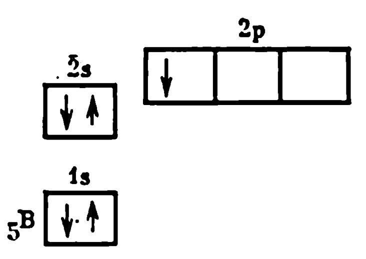
Dans l'état fondamental de l'atome les électrons occupent les orbitales de la plus basse énergie (v. fig. 9). La première couche électronique peut contenir deux électrons. Le troisième électron du lithium occupera le sous-niveau $2s$. La structure électronique du lithium est $1s^2 2s^1$:



Le béryllium a la structure électronique $1s^2 2s^2$, le sous-niveau $2s$ est saturé:



Le cinquième électron du bore occupera le sous-niveau $2p$ et la structure électronique du bore s'écrira donc $1s^2 2s^2 2p^1$:



Remplissage des orbitales d'un sous-niveau. Règle de Hund. L'ordre, dans lequel les électrons remplissent les orbitales d'un sous-niveau, est donné par la règle de Hund (*Tableau 2*):

A l'intérieur d'un sous-niveau les électrons remplissent le nombre maximal des orbitales.

L'atome de carbone possède la configuration électronique $1s^2 2s^2 2p^2$. Conformément à la règle de Hund, le deuxième électron p occupera

Tableau 2

Structure électronique des atomes dans l'état fondamental

Numéro d'ordre de l'élément	Elément	Nombre quantique principal																	
		1	2		3			4				5				6			7
		Couche électronique																	
		K	*L*		*M*			*N*				*O*				*P*			*Q*
		Orbitale																	
		s	*s*	*p*	*s*	*p*	*d*	*s*	*p*	*d*	*f*	*s*	*p*	*d*	*f*	*s*	*p*	*d*	*s*
1	H	1																	
2	He	2																	
3	Li	2	1																
4	Be	2	2																
5	B	2	2	1															
6	C	2	2	2															
7	N	2	2	3															
8	O	2	2	4															
9	F	2	2	5															
10	Ne	2	2	6															
11	Na	2	2	6	1														
12	Mg	2	2	6	2														
13	Al	2	2	6	2	1													
14	Si	2	2	6	2	2													
15	P	2	2	6	2	3													
16	S	2	2	6	2	4													
17	Cl	2	2	6	2	5													
18	Ar	2	2	6	2	6													
19	K	2	2	6	2	6		1											
20	Ca	2	2	6	2	6		2											
21	Sc	2	2	6	2	6	1	2											
22	Ti	2	2	6	2	6	2	2											
23	V	2	2	6	2	6	3	2											
24	Cr	2	2	6	2	6	5	1											
25	Mn	2	2	6	2	6	5	2											
26	Fe	2	2	6	2	6	6	2											
27	Co	2	2	6	2	6	7	2											
28	Ni	2	2	6	2	6	8	2											
29	Cu	2	2	6	2	6	10	1											
30	Zn	2	2	6	2	6	10	2											
31	Ga	2	2	6	2	6	10	2	1										
32	Ge	2	2	6	2	6	10	2	2										
33	As	2	2	6	2	6	10	2	3										
34	Se	2	2	6	2	6	10	2	4										
35	Br	2	2	6	2	6	10	2	5										
36	Kr	2	2	6	2	6	10	2	6										
37	Rb	2	2	6	2	6	10	2	6			1							
38	Sr	2	2	6	2	6	10	2	6			2							
39	Y	2	2	6	2	6	10	2	6	1		2							
40	Zr	2	2	6	2	6	10	2	6	2		2							
41	Nb	2	2	6	2	6	10	2	6	4		1							
42	Mo	2	2	6	2	6	10	2	6	5		1							

Suite

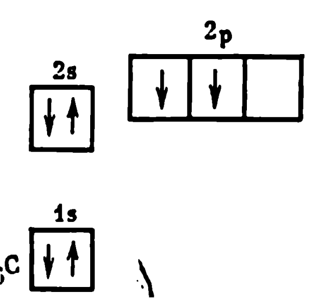
Numéro d'ordre de l'élément	Elément	Nombre quantique principal																	
		1	2		3			4				5				6			7
		Couche électronique																	
		K	*L*		*M*			*N*				*O*				*P*			*Q*
		Orbitale																	
		s	*s*	*p*	*s*	*p*	*d*	*s*	*p*	*d*	*f*	*s*	*p*	*d*	*f*	*s*	*p*	*d*	*s*
43	Tc	2	2	6	2	6	10	2	6	5		2							
44	Ru	2	2	6	2	6	10	2	6	7		1							
45	Rh	2	2	6	2	6	10	2	6	8		1							
46	Pd	2	2	6	2	6	10	2	6	10									
47	Ag	2	2	6	2	6	10	2	6	10		1							
48	Cd	2	2	6	2	6	10	2	6	10		2							
49	In	2	2	6	2	6	10	2	6	10		2	1						
50	Sn	2	2	6	2	6	10	2	6	10		2	2						
51	Sb	2	2	6	2	6	10	2	6	10		2	3						
52	Te	2	2	6	2	6	10	2	6	10		2	4						
53	I	2	2	6	2	6	10	2	6	10		2	5						
54	Xe	2	2	6	2	6	10	2	6	10		2	6						
55	Cs	2	2	6	2	6	10	2	6	10		2	6			1			
56	Ba	2	2	6	2	6	10	2	6	10		2	6			2			
57	La	2	2	6	2	6	10	2	6	10		2	6	1		2			
58	Ce	2	2	6	2	6	10	2	6	10	2	2	6			2			
59	Pr	2	2	6	2	6	10	2	6	10	3	2	6			2			
60	Nd	2	2	6	2	6	10	2	6	10	4	2	6			2			
61	Pm	2	2	6	2	6	10	2	6	10	5	2	6			2			
62	Sm	2	2	6	2	6	10	2	6	10	6	2	6			2			
63	Eu	2	2	6	2	6	10	2	6	10	7	2	6			2			
64	Gd	2	2	6	2	6	10	2	6	10	7	2	6	1		2			
65	Tb	2	2	6	2	6	10	2	6	10	9	2	6			2			
66	Dy	2	2	6	2	6	10	2	6	10	10	2	6			2			
67	Ho	2	2	6	2	6	10	2	6	10	11	2	6			2			
68	Er	2	2	6	2	6	10	2	6	10	12	2	6			2			
69	Tm	2	2	6	2	6	10	2	6	10	13	2	6			2			
70	Yb	2	2	6	2	6	10	2	6	10	14	2	6			2			
71	Lu	2	2	6	2	6	10	2	6	10	14	2	6	1		2			

Numéro d'ordre de l'élément	Elément	Nombre quantique principal											
		1	2	3	4	5				6			7
		Couche électronique											
		K	L	M	N	O				P			Q
						Orbitale							
						s	p	d	x	s	p	d	s
72	Hf	2	8	18	32	2	6	2		2			
73	Ta	2	8	18	32	2	6	3		2			
74	W	2	8	18	32	2	6	4		2			

Suite

Numéro d'ordre de l'élément	Elément	Nombre quantique principal											
		1	2	3	4	5				6			7
		Couche électronique											
		K	L	M	N	O				P			Q
						Orbitale							
						s	p	d	x	s	p	d	s
75	Re	2	8	18	32	2	6	5		2			
76	Os	2	8	18	32	2	6	6		2			
77	Ir	2	8	18	32	2	6	7		2			
78	Pt	2	8	18	32	2	6	9		1			
79	Au	2	8	18	32	2	6	10		1			
80	Hg	2	8	18	32	2	6	10		2			
81	Tl	2	8	18	32	2	6	10		2	1		
82	Pb	2	8	18	32	2	6	10		2	2		
83	Bi	2	8	18	32	2	6	10		2	3		
84	Po	2	8	18	32	2	6	10		2	4		
85	At	2	8	18	32	2	6	10		2	5		
86	Rn	2	8	18	32	2	6	10		2	6		
87	Fr	2	8	18	32	2	6	10		2	6		1
88	Ra	2	8	18	32	2	6	10		2	6		2
89	Ac	2	8	18	32	2	6	10		2	6	1	2
90	Th	2	8	18	32	2	6	10		2	6	2	2
91	Pa	2	8	18	32	2	6	10	2	2	6	1	2
92	U	2	8	18	32	2	6	10	3	2	6	1	2
93	Np	2	8	18	32	2	6	10	4	2	6	1	2
94	Pu	2	8	18	32	2	6	10	6	2	6		2
95	Am	2	8	18	32	2	6	10	7	2	6		2
96	Cm	2	8	18	32	2	6	10	7	2	6	1	2
97	Bk	2	8	18	32	2	6	10	8	2	6	1	2
98	Cf	2	8	18	32	2	6	10	10	2	6		2
99	Es	2	8	18	32	2	6	10	11	2	6		2
100	Fm	2	8	18	32	2	6	10	12	2	6		2
101	Md	2	8	18	32	2	6	10	13	2	6		2
102	(No)	2	8	18	32	2	6	10	14	2	6		2
103	(Lr)	2	8	18	32	2	6	10	14	2	6	1	2
104	Ku	2	8	18	32	2	6	10	14	2	6	2	2
105	Ns	2	8	18	32	2	6	10	14	2	6	3	2

une orbitale vide et non celle où il y déjà un électron:



Dans l'atome d'azote ($1s^22s^22p^3$) toutes les orbitales $2p$ se trouvent occupées:

2p

2s

1s

$_7N$

L'huitième électron de l'oxygène se situe sur une orbitale p déjà occupée par un électron, formant une paire d'électrons à spins opposés:

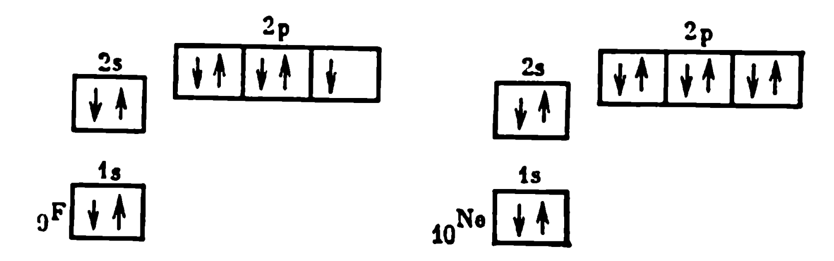
2p

2s

1s

$_8O$

Les orbitales des atomes de fluor et de néon se remplissent comme suit:



Lorsqu'un atome possède plusieurs électrons célibataires, les moments de spin de ces derniers s'additionnent. Par conséquent, les spins des atomes de bore, de carbone, d'azote, d'oxygène, de fluor et de néon valent respectivement $^1/_2$, 1, $1^1/_2$, 1, $^1/_2$ et 0. Compte tenu de ce fait, la règle de Hund reçoit la formulation suivante:

Le spin total des électrons doit être maximal sur chaque sous-niveau donné.

Règle de Kletchkovski. Certains niveaux électroniques commencent à se remplir avant que tous les niveaux précédents soient saturés (fig. 11). Ainsi, des électrons $4s$ apparaissent dans les atomes lorsque les orbitales $3d$ sont encore vides. On observe la même chose pour les électrons $5s$ et $4d$, $6s$ et $5d$. La règle de remplissage des orbitales a été formulée par le savant soviétique Kletchkovski. Cette

5—01151

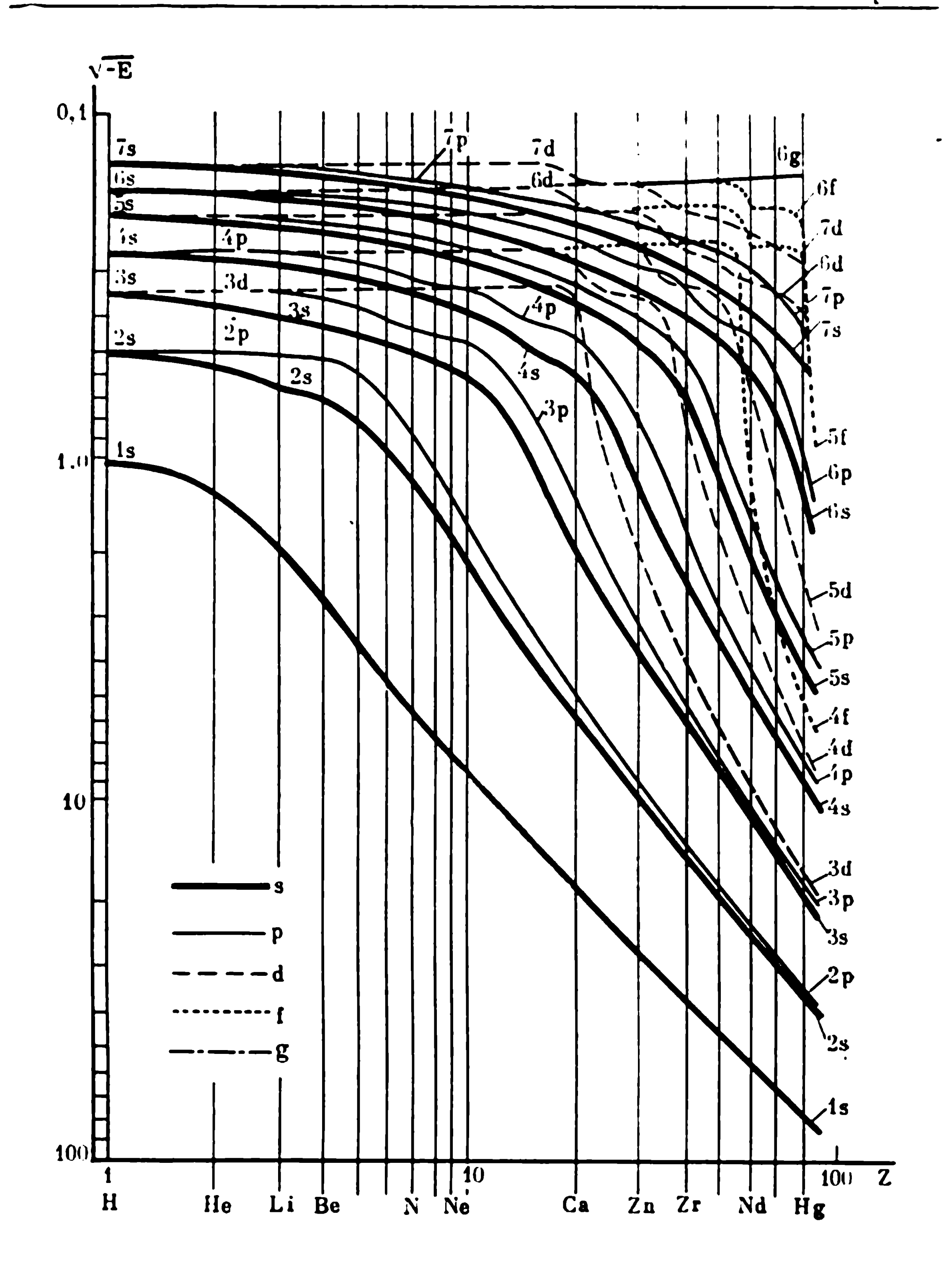


Fig. 11. Energies électroniques en fonction du numéro atomique de l'élément : On prend pour unité d'énergie l'énergie de l'électron de l'atome d'hydrogène dans son état fondamental (non excité)

règle consiste en ce que le remplissage des orbitales se fait de telle sorte que la somme des nombres quantiques principal et orbital croisse progressivement : $(n + l) = 1, 2, 3, \ldots$ Pour une même

valeur de la somme $(n + l)$ le remplissage des orbitales va des l plus élevés et des n plus petits aux l moins élevés et aux n plus grands.

Le *Tableau 3* présente le remplissage des orbitales en tenant compte de la règle de Kletchkovski. Rappelons que la condition $l \leqslant n - 1$ doit être respectée dans tous les cas. Il découle du *Tableau 3* que les électrons remplissent les sous-niveaux dans cet ordre :

$$1s2s2p3s3p4s3d4p5s4d5p6s4f5d6p7s5f6d$$

La règle de Kletchkovski permet de déterminer les structures électroniques des éléments connus, ainsi que celles des éléments transuraniens encore inconnus. Sans aucun doute, l'intérêt principal de la règle de Kletchkovski consiste en son pouvoir de prédiction. Si, en conformité avec cette règle, le dix-neuvième électron de l'atome de potassium se trouve sur l'orbitale $4s$, cela veut dire que l'énergie de l'électron logé sur l'orbitale $4s$ est inférieure à celle de l'électron de l'orbitale $3d$. Pourtant, le rapport des énergies électroniques des orbitales $4s$ et $3d$ ne demeure pas inchangé. Sur la figure 11 où les énergies des électrons de toutes les orbitales sont représentées en fonction de la charge nucléaire, on peut voir qu'à partir du scan-

Tableau 3

Remplissage des niveaux et des sous-niveaux atomiques selon la règle de Kletchkovski

$n + l$	n	l	Etat électronique	Nombre d'électrons possibles	Nombre d'électrons de la couche
1	1	0	$1s$	2	2
2	2	0	$2s$	2	8
3	2	1	$2p$	6	
3	3	0	$3s$	2	8
4	3	1	$3p$	6	
4	4	0	$4s$	2	18
5	3	2	$3d$	10	
5	4	1	$4p$	6	
5	5	0	$5s$	2	18
6	4	2	$4d$	10	
6	5	1	$5p$	6	
6	6	0	$6s$	2	32
7	4	3	$4f$	14	
7	5	2	$5d$	10	
7	6	1	$6p$	6	
7	7	0	$7s$	2	32
8	5	3	$5f$	14	
8	6	2	$6d$	10	
8	7	1	$7p$	6	

dium l'énergie des électrons du sous-niveau $3d$ devient inférieure à celle des électrons du sous-niveau $4s$. Ainsi chez l'atome de titane se détacheront d'abord les électrons du sous-niveau $4s$, puis ceux du sous-niveau $3d$.

L'existence des écarts dans la structure des couches électroniques de certains atomes dans l'état fondamental — $_{24}Cr$, $_{29}Cu$, $_{42}Mo$, $_{46}Pd$, $_{47}Ag$, $_{64}Gd$, $_{79}Au$ (v. *Tableau 2*) — peut être expliquée par une stabilité particulière des orbitales occupées à demi ou complètement du sous-niveau correspondant. Ainsi, pour les orbitales d sont stables les configurations d^5 et d^{10}, pour les orbitales f les configurations f^7 et f^{14}.

PROPRIÉTÉS PÉRIODIQUES DES ÉLÉMENTS CHIMIQUES

§ **10. Structure électronique des atomes.** Le *Tableau 2* montre qu'il existe une périodicité dans la variation de la structure électronique des atomes rangés en fonction de l'ordre croissant de leurs numéros atomiques. Cette périodicité est liée au fait que des *structures électroniques analogues* (*mais non pas identiques*) se retrouvent à intervalles réguliers. Ainsi, le lithium a la structure électronique $_3Li1s^22s^1$. Huit éléments plus bas on rencontre une structure électronique analogue de l'atome de sodium: $_{11}Na1s^22s^22p^63s^1$. L'atome de potassium possède également une structure électronique analogue: $_{19}K1s^22s^22p^63s^23p^64s^1$. L'intervalle est toujours de 8 éléments.

Plus loin des structures analogues réapparaissent chez les atomes de rubidium: $_{37}Rb1s^22s^22p^63s^23p^63d^{10}4s^24p^65s^1$ et de césium $_{55}Css^22s^22p^63s^23p^63d^{10}4s^24p^64d^{10}5s^25p^66s^1$. Les intervalles entre les atomes de potassium, de rubidium et de césium sont de 18 éléments. L'élément suivant dont la structure électronique est analogue aux précédentes, est le francium:
$_{87}Fr1s^22s^22p^63s^23p^63d^{10}4s^24p^64d^{10}4f^{14}5s^25p^65d^{10}6s^26p^67s^1$. L'intervalle césium-francium s'élève à 32 éléments.

Il est donc possible d'écrire la structure électronique de tous les éléments considérés à l'aide de la formule générale $(n-1)\,s^2p^6ns^1$, à laquelle n'échappe que la structure électronique de l'atome de lithium décrite par la formule $(n-1)\,s^2ns^1$. L'unique différence consiste en ce que contrairement à tous les autres éléments mentionnés la couche électronique précédente de l'atome de lithium contient 2 électrons au lieu de 8, alors que dans la couche périphérique on trouve également un seul électron sur une orbitale s.

Considérons l'atome d'oxygène. Il a pour structure électronique $_8O1s^22s^22p^4$. Une structure électronique analogue se retrouve chez les atomes de soufre: $_{16}S1s^22s^22p^63s^23p^4$, de sélénium: $_{34}Se1s^22s^22p^63s^23p^63d^{10}4s^24p^4$, de tellure: $_{52}Te1s^22s^22p^63s^23p^63d^{10}4s^24p^64d^{10}5s^25p^4$ et de polonium:

${}_{84}Po1s^22s^22p^63s^23p^63d^{10}4s^24p^64d^{10}4f^{14}5s^25p^65d^{10}6s^26p^4$. La formule $(n - 1)\ s^2p^6d^{10}ns^2p^4$ embrasse la structure électronique de tous ces éléments à l'exception de l'oxygène $[(n - 1)\ s^2ns^2p^4]$ et du soufre $[(n - 1)\ s^2p^6ns^2p^4]$. La périodicité est observée à mêmes intervalles: 8, 18, 18, 32 éléments.

Les structures électroniques des éléments du sous-groupe du manganèse sont les suivantes: ${}_{25}Mn1s^22s^22p^63s^23p^63d^54s^2$, ${}_{43}Tc1s^22s^22p^63s^23p^63d^{10}4s^24p^64d^55s^2$, ${}_{75}Re1s^22s^22p^63s^23p^63d^{10}4s^24p^64d^{10}4f^{14}5s^25p^65d^56s^2$. Leur formule générale est $(n - 1)\ s^2p^6d^5ns^2$. L'intervalle entre les atomes Mn, Tc et Re est égal à 18 et 32 éléments.

C'est donc la structure électronique des atomes qui explique les analogies des propriétés chimiques des éléments d'un même sous-groupe de la classification périodique, ainsi que la périodicité dans la variation de ces propriétés.

La périodicité de la structure électronique se manifeste dans la réapparition, à intervalles déterminés, d'éléments *s*, *p* et *d* ayant même configuration des sous-niveaux électroniques. La périodicité de la structure électronique a pour résultat une variation périodique d'un certain nombre de propriétés chimiques et physiques des éléments. Cela concerne, en particulier, les rayons atomiques, les potentiels d'ionisation, d'affinité électronique.

§ **11. Rayons atomiques.** Les rayons des atomes et des ions sont une caractéristique très importante. Ce paramètre géométrique aide à expliquer un bon nombre de faits expérimentaux et de propriétés

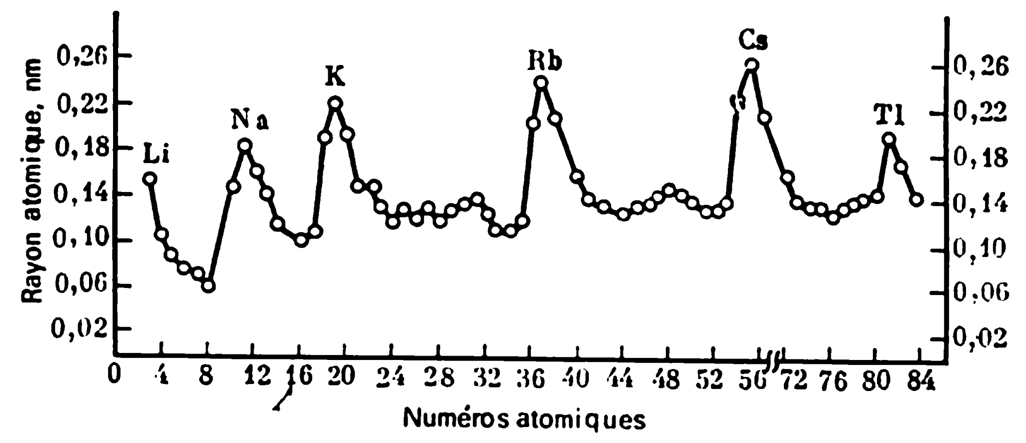


Fig. 12. Rayons atomiques en fonction du numéro atomique des éléments

des éléments chimiques et de leurs combinaisons. Les rayons atomiques des éléments chimiques varient de façon périodique en fonction du numéro atomique (fig. 12). Le rayon atomique diminue lorsqu'on passe des métaux alcalins aux halogènes. Le rayon de chaque métal alcalin suivant augmente de nouveau de façon à devenir supérieur

au rayon atomique du métal alcalin précédent. Ainsi, le rayon atomique est égal à 0,186 nm pour le sodium, à 0,16 nm pour le magnésium, à 0,099 nm pour le chlore, alors que le rayon de l'atome de potassium augmente de nouveau jusqu'à 0,231 nm.

La loi générale de la variation des rayons atomiques consiste donc en ce que ces rayons diminuent généralement au fur et à mesure qu'un sous-niveau (*s*, *p*, *d* ou *f*) se remplit d'électrons. On trouve l'explication de ce phénomène dans le fait qu'avec augmentation de la charge l'attraction par le noyau joue un rôle plus important que la répulsion mutuelle des électrons.

Ordinairement, les rayons atomiques s'allongent lorsqu on descend le long d'un groupe de la classification périodique. Cela est vrai, par exemple, pour les métaux alcalins et alcalino-terreux, les halogènes, etc. Comme il y a 10 éléments 3*d* entre le calcium (élément 4*s*) et le gallium (élément 4*p*), le rayon atomique de ce dernier (0,122 nm) est inférieur à celui du calcium (0,143 nm). D'autre part, le rayon atomique du scandium (0,16 nm) qui est un élément *d* est plus grand que le rayon de l'atome d'aluminium. Voilà pourquoi les propriétés chimiques du gallium le rendent « étranger » à la série B-Al-Ga, alors que les propriétés du scandium le font parfaitement entrer dans la série B-Al-Sc, bien que B, Al et Ga soient des éléments *p* et Sc un élément *d*.

Une autre exception à la loi générale, selon laquelle les rayons atomiques augmentent à l'intérieur des groupes, est fournie par les éléments qui suivent les lanthanides. La diminution des rayons atomiques des lanthanides parallèlement à l'augmentation de leur masse atomique est baptisée *contraction lanthanique*. Sa raison est la même : l'attraction subie par les électrons croît avec l'augmentation de la charge nucléaire. En même temps, dans les limites d'une même période le nombre de couches électroniques demeure constant. Suite à la contraction lanthanique, le rayon atomique du hafnium (0,157 nm) se trouve égal à celui du zirconium (0,157 nm), ce qui a pour résultat des propriétés chimiques très voisines du zirconium et du hafnium ainsi que du niobium et du tantale. Outre la contraction lanthanique, il existe encore la *contraction actinique* pour les éléments 5*f*.

La diminution des rayons des atomes et des ions lorsque, dans une période, on passe d'une case à la suivante, est à peu près égale à leur augmentation dans les groupes :



De la sorte, les rayons des éléments voisins disposés en diagonale, tels que Li et Mg ou Be et Al, s'avèrent voisins. Cette particularité

fut remarquée encore par Mendéléev. Conformément à ces « analogies diagonales », le lithium, par certaines de ses propriétés, est plus proche du magnésium que des autres métaux alcalins. Ainsi que le magnésium (et contrairement aux autres métaux alcalins), le lithium forme un phosphate et un carbonate peu solubles. Le lithium et le magnésium réagissent assez aisément sur l'azote moléculaire en formant des nitrures.

La grande ressemblance entre le béryllium et l'aluminium est due également aux rayons voisins des ions Be^{2+} et Al^{3+}.

En analysant le minérai de manganèse, les époux Noddaki, découvreurs du rhénium, ont d'abord décidé que la proportion de cet élément dans la croûte terrestre était infiniment petite. On supposait que le rhénium et le manganèse, éléments d'un même sous-groupe, devait voisiner à l'état naturel. Or, on a vite fait de constater que le rhénium est contenu dans les minerais de molybdène et non de manga. nèse. Cela est aussi une manifestation des analogies diagonales-

§ 12. Energie d'ionisation des atomes et affinité électronique. On appelle *énergie d'ionisation* le travail nécessaire pour éloigner un électron d'une mole d'atomes non combinés à une distance infiniment grande *, par exemple:

$$Na + EI = Na^{+} + e$$

où EI est l'énergie d'ionisation.

Parmi les procédés de détermination de l'énergie d'ionisation on trouve la *méthode de choc électronique*: irradiation des atomes d'un gaz par des électrons dont l'énergie est due à une différence de potentiel. La valeur minimale de la différence de potentiel qui assure à l'électron libre une énergie suffisante pour éjecter un électron de l'atome, est ce qu'on appelle *potentiel d'ionisation*.

Voilà pourquoi, usuellement, on entend par l'énergie d'ionisation la valeur, proportionnelle à cette première, du potentiel d'ionisation que l'on exprime en électron-volts (eV) ou en joules (J) rapportés à une mole d'atomes (1 eV = 96 kJ). On distingue le premier, le deuxième, le troisième, etc., potentiels d'ionisation qui correspondent au dégagement du premier, du deuxième, du troisième,... électrons de l'atome. Les potentiels d'ionisation sont une caractéristique importante des atomes. C'est une grandeur directement mesurable. Le potentiel d'ionisation est une fonction composée de certaines propriétés de l'atome: charge nucléaire, rayon atomique, blindage de la charge nucléaire par les électrons internes, profondeur de pénétration des électrons périphériques dans les nuages électroniques inférieurs. La périodicité de la variation des potentiels d'ionisation

* Les distances infiniment grandes par rapport à un atome sont inférieures à un centimètre.

en fonction du numéro atomique des éléments est nettement visible sur la figure 13. La diminution des potentiels d'ionisation dans les groupes est due à l'allongement du rayon atomique. Dans les périodes les potentiels s'accroissent régulièrement de gauche à droite. Une des raisons de cet accroissement est la diminution des rayons atomiques.

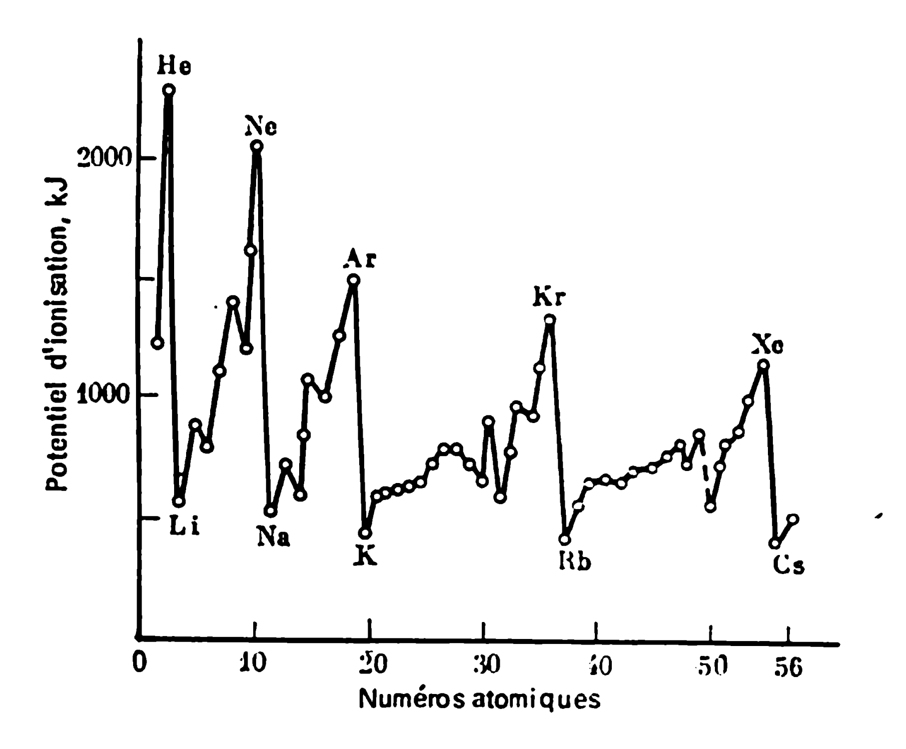


Fig. 13. Premiers potentiels d'ionisation des atomes en fonction du numéro atomique des éléments

On donne dans le *Tableau 4* les valeurs des potentiels d'ionisation pour les éléments de la première et de la deuxième période.

Le *Tableau 4* et la figure 13 montrent que malgré la bonne régularité générale de la variation des potentiels d'ionisation on trouve à l'intérieur des périodes quelques écarts de cette variation progressive. Le potentiel d'ionisation s'accroît, quand on passe du lithium au béryllium, en raison de l'augmentation de la charge nucléaire, le blindage du noyau par rapport à l'électron 2*s* supplémentaire étant peu important: son attraction par le noyau est donc plus forte que sa répulsion par les autres électrons. Quand on passe du béryllium au bore, la charge nucléaire augmente également de l'unité, mais l'électron supplémentaire se loge sur une orbitale *p*. Pour cet électron le blindage du noyau est plus sensible et, comme résultat, le potentiel d'ionisation de l'atome de bore se trouve inférieur à celui de l'atome de béryllium. L'électron supplémentaire de l'atome de carbone occupe l'orbitale *p* vide suivante. L'accroissement de la charge nucléaire

Tableau 4

Potentiels d'ionisation de quelques éléments chimiques (en eV)

Numéro atomique	Symbole	Potentiels d'ionisation							
		I	II	III	IV	V	VI	VII	VIII
1	H	13,60							
2	He	24,58	54,40						
3	Li	5,39	75,62	122,4					
4	Be	9,32	18,21	153,8	217,6				
5	B	8,30	25,15	37,92	259,3	340,1			
6	C	11,26	24,38	47,86	64,48	391,9	489,8		
7	N	14,54	29,61	47,43	77,45	97,8	551,9	666,8	
8	O	13,61	35,15	54,93	77,39	113,8	138,0	739,1	871,1
9	F	17,42	34,98	62,65	87,23	114,2	157,1	185,1	953,6
10	Ne	21,56	41,07	64,0	97,16	126,4	157,9		

n'y est pas complètement compensé par le blindage: le potentiel d'ionisation augmente. Il s'accroît aussi dans l'atome d'azote par rapport à l'atome de carbone, toujours pour la même raison. Dans l'atome d'oxygène le nouvel électron va remplir une orbitale p où il y a déjà un électron. La répulsion réciproque de deux électrons occupant une même orbitale est tellement forte que, bien que la charge nucléaire ait augmenté, le potentiel d'ionisation de l'atome d'oxygène diminue par rapport à l'azote. Le potentiel d'ionisation de l'atome d'azote est donc supérieur non seulement à celui de l'atome de carbone, mais aussi à celui de l'atome d'oxygène.

Une situation analogue existe dans la troisième période.

Comme il découle du *Tableau 4*, les potentiels d'ionisation des électrons qui occupent le niveau quantique externe diffèrent très sensiblement des potentiels d'ionisation des électrons du niveau quantique précédent. Kourbatov, professeur à l'Institut technologique, signalait ce fait encore en 1908.

On appelle *affinité électronique* la quantité d'énergie qu'un atome neutre dégage, lorsqu'un électron vient s'y fixer, en faisant un ion négatif:

$$Cl + e = Cl^- + AE$$

AE étant l'affinité électronique en eV.

On n'a trouvé aucune corrélation quantitative entre le premier potentiel d'ionisation et l'affinité électronique. Ce sont les éléments p du groupe VII qui présentent les plus grandes valeurs de l'affinité électronique.

Affinité électronique, eV		Affinité électronique, eV	
F	3,62	Si	1,90
Cl	3,82	B	0,3
Br	3,54	Al	0,4
I	3,24	Be	0
O	1,48	Mg	0
S	2,07	Li	0,54
N	0,2	Na	0,74
P	0,8	H	0,7
C	1,13		

§ 13. Structure de la classification périodique de Mendéléev. La période de la classification périodique est une série d'éléments qui commence par un métal alcalin et qui se termine par le gaz noble le plus voisin. Le numéro de la période coïncide avec la valeur du nombre quantique principal de la couche électronique externe.

Chaque période, excepté la première, débute par un métal type. En parcourant une période de gauche à droite, on assiste à un affaiblissement progressif du caractère métallique et au renforcement du caractère non métallique. Les halogènes sont des non-métaux francs. Chaque période se termine avec un gaz rare qui sépare les non-métaux types des métaux types.

La quatrième et la cinquième période comportent chacune 18 éléments. Dans ces périodes, à la différence de la deuxième et de la troisième, on trouve des *décades intercalaires* d'éléments. Les éléments des décades intercalaires ($_{21}$Sc à $_{30}$Zn, $_{39}$Y à $_{48}$Cd, $_{57}$La, $_{72}$Hf à $_{80}$Hg), ainsi que quatre éléments ($_{89}$Ac, $_{104}$Ku, 105 et 106) de la quatrième décade forment les sous-groupes secondaires. Ces éléments, dits de *transition*, se caractérisent par leurs orbitales *d* non saturées.

La présence de ces décades dans les périodes fait que les métaux types sont séparés des non-métaux types non plus par 6, mais par 16 éléments. Par conséquent, les éléments voisins des périodes longues (4e et 5e) ont leurs propriétés chimiques beaucoup moins différentes que chez les éléments voisins des périodes courtes (2e et 3e). Dans la sixième période la décade intercalaire commence avec le lanthane (numéro atomique 57), alors que dans le cérium (numéro atomique 58) l'électron suivant se place sur une orbitale 4*f*. Le remplissage des orbitales 4*f* s'achève dans le lutécium. Les orbitales 5*d* restantes ne recommencent à se remplir que lorsque les orbitales 4*f* se sont trouvées saturées.

La septième période, inachevée, a une structure analogue. On n'y connaît que trois éléments de décade intercalaire : l'actinium, le kourtchatovium et le nielsbohrium.

Les éléments *f* voisins diffèrent très peu les uns des autres par leurs propriétés chimiques. On l'explique par le fait que les différences dans la structure électronique des éléments *f* ne se situent, dans la

plupart des cas, qu'au niveau de la troisième couche électronique à compter de l'extérieur.

Les éléments *d* et *f* ne sont pas les seuls à présenter cette similitude plus grande entre les éléments voisins quand on passe des périodes courtes aux périodes longues: c'est aussi le cas des éléments *p*. Ainsi, si C et N sont très dissemblants, Pb et Bi ont déjà certaines propriétés assez proches.

Les éléments voisins des périodes II et III ayant leurs propriétés sensiblement différentes, Mendéléev les baptisa *éléments typiques*.

L'appartenance des éléments à tel ou tel groupe et leur division en sous-groupes sont déterminées par la structure de leurs deux dernières couches. La classification périodique comporte huit groupes d'éléments: c'est le nombre maximal d'électrons pouvant occuper la couche périphérique.

Les sous-groupes principaux sont constitués par les éléments *s* et *p* avec, en tête, les éléments typiques. L'élément initial du sous-groupe principal du groupe VIII est l'hélium. Quant à l'hydrogène. aujourd'hui il est souvent rangé dans le groupe VII.

Les éléments des décades intercalaires forment les sous-groupes secondaires. Celui du groupe VIII comporte les triades: Fe-Co-Ni, Ru-Rh-Pd, Os-Ir-Pt.

Dans chaque groupe les éléments des sous-groupes principaux et secondaires s'écartent les uns des autres par leurs propriétés. Cet écart est le plus sensible dans les groupes I, II, VII et VIII. Dans le centre du tableau de Mendéléev les caractéristiques des éléments des groupes principaux et secondaires se rapprochent. Le plus grand rapprochement s'observe pour les groupes III et IV.

Le troisième groupe de la classification périodique est le plus nombreux: il comporte les éléments 4*f* et 5*f*.

Tout le monde reconnaît aujourd'hui que c'est la structure électronique des atomes qui est à la base de la systématique des éléments chimiques que Mendéléev a mise en tableau et formulée sous la forme de sa loi de périodicité. Les propriétés chimiques des éléments sont déterminées par la structure électronique des atomes, la structure électronique étant à son tour fonction de la charge nucléaire. Comme la masse de l'atome est essentiellement concentrée dans son noyau, la première formulation de la loi périodique par son créateur était liée à la masse atomique.

§ 14. **Historique de la découverte de la loi de périodicité.** Dmitri Mendéléev découvrit la loi périodique en 1869. Il était à l'époque un professeur de chimie de 35 ans qui enseignait à l'Université et écrivait un ouvrage intitulé *Principes de chimie*.

Tout d'abord, Mendéléev se proposa de systématiser les connaissances relatives à la chimie des éléments afin de rationaliser l'enseignement du cours de chimie minérale. La systématique des éléments chimiques qui existait à l'époque ne pouvait satisfaire Mendéléev: il entreprit d'en créer une nouvelle, plus parfaite. Mendéléev choisit comme principe de base de la systématique le poids

atomique * des éléments chimiques. Il écrivait dans son ouvrage classique *Principes de chimie*: « Selon le sens de toutes les connaissances exactes sur les phénomènes naturels, la masse d'un corps est celui de ses caractères dont doivent dépendre toutes ses autres propriétés, car elles sont toutes déterminées par les mêmes conditions ou les mêmes forces qui agissent en déterminant le poids, et ce dernier est directement proportionnel à la masse du corps. Il est donc tout à fait naturel de chercher les rapports qui unissent les propriétés et les ressemblances des éléments à leurs poids atomiques. »

Des tentatives qui visaient à révéler une corrélation entre une propriété quelconque des éléments chimiques et leurs autres propriétés avaient été entreprises plus d'une fois bien avant Mendéléev. Ainsi, entre 1817 et 1829, le chimiste allemand Döbereiner avait découvert la « loi des triades » qui permettait de grouper par trois certains éléments. Il avait noté que le poids atomique du terme moyen d'une telle triade était proche de la demi-somme des poids atomiques des deux autres éléments. Ainsi, la demi-somme des poids atomiques du chlore et de l'iode $(35,5 + 127)/2$ est égale à 81,25, se rapprochant de près du poids atomique du brome. Une situation analogue existe pour la triade Ca, Sr, Ba et quelques autres.

En 1862, le chimiste français de Chancourtois tenta de réunir tous les éléments sur la base de leurs poids atomiques. Il disposa les éléments le long d'une hélice formant un angle de 45° à la surface d'un cylindre. Des lignes qui répondaient aux poids atomiques de 0 à 128 étaient tracées parallèlement à la base du cylindre. La directrice du cylindre était divisée en 16 parties (en conformité avec le poids atomique de l'oxygène qui était pris égal à 16). Une telle disposition mettait souvent des éléments semblables sur une même droite verticale. Ainsi, une même ligne réunissait S, Se, Te, ainsi que Li, Na, K. Pourtant, il y avait aussi beaucoup de dissemblances entre des éléments se trouvant sur même ligne verticale.

En 1865, le chimiste anglais Newlands déclare avoir découvert la « loi des octaves ». Selon cette loi, à peu près chaque huitième élément présente des propriétés semblables. Newlands basa sa classification sur les poids équivalents et non atomiques. Une partie de son système des éléments chimiques est donnée ci-après (élément-numéro de sa place):

H-1	F-8	Cl-15	Co, Ni-22	Br-29	Pd-36	I-42	Pt, Ir-50
Li-2	Na-9	K-16	Cu-23	Rb-30	Ag-37	Cs-44	Tl-53
Gl-3	Mg-10	Ca-17	Zn-25	Sr-31	Cd-38	Ba, V-45	Pb-54
Bo-4	Al-11	Cr-19	Y-24,	Ce, La-33	U-40	Ta-46	Th-56
C-5	Si-12	Ti-18	In-26	Zr-32	Sn-38	W-47	Hg-52
N-6	P-13	Mn-20	As-27	Di, Mo-34	Sb-41	Nb-48	Bi-55
O-7	S-14	Fe-21	Se-28	Ro, Ru-35	Te-43	Au-49	Os-51

Newlands voulait faire entrer tous les éléments connus à l'époque (62) dans 8 groupes. Comme il n'y avait que 56 places, il fallut parfois mettre deux éléments à une même place. De plus, Newlands tenait à combler toutes les places qui découlaient de sa « loi des octaves », sans que l'idée lui vînt qu'il pût y avoir encore des éléments inconnus.

Vers la fin des années 1860, on comptait plus de 50 tentatives pour classer les éléments chimiques. C'est le chimiste allemand Lothar Meyer qui s'approcha le plus de la découverte de la loi périodique. Il publia, en 1864, un tableau qui réunissait quelques groupes d'éléments bien caractérisés et, en 1868, son tableau demi-long où, pour la première fois, figuraient les périodes (*Tableau 5*). Certains éléments connus à l'époque n'entrèrent pas dans le tableau de Meyer: H, B, In, Y, Nb, Th, U. Le tableau commençait avec la deuxième période (probablement, Meyer n'osa pas accorder toute une période au seul hydrogène). 12 éléments n'occupent pas les bonnes places (ils sont marqués de pointillés). Tout cela montre bien qu'en 1868 le tableau était encore de loin inachevé.

* Avant les années 1870, on utilisait le terme « poids atomique » pour ce qu'on appelle aujourd'hui « masse atomique ».

Tableau 5

Forme demi-longue du tableau des éléments chimiques de Meyer

Période	Numérotation															
	12	13	14	15	16	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11
2	Li	Be						(Al)	Al				C	N	O	F
3	Na	Mg											Si	P	S	Cl
4	K	Ca	Ti	Mo		Cr	Mn	Fe	Co	Ni	Cu	Zn		As	Se	Br
5	Rb	Sr	Zr	V			Ru	Rh	Pd		Ag	Cd	Sn	Sb	Te	I
6	Cs	Ba	Ta	W			Pt	Ir	Os		Au	Hg	Pb	Bi		
7	Tl															

En 1869, Mendéléev publie la classification périodique des éléments chimiques et formule la loi périodique. Cette classification nous est parvenue pratiquement sans modifications. On n'a fait que la compléter avec des éléments nouvellement découverts.

Meyer ne publia la version complète de son tableau qu'après le travail de Mendéléev auquel il se référait. Meyer écrivait notamment : « Grâce à une détermination plus correcte des poids atomiques des différents éléments, il est devenu possible de grouper tous les éléments suffisamment connus en un système unique. Récemment Mendéléev a montré qu'un tel arrangement était réalisable en disposant tout simplement tous les poids atomiques en série, sans aucun choix arbitraire, par ordre croissant, en divisant ensuite cette série en tranches et en joignant ces dernières les unes aux autres sans modifier l'ordre. Le tableau ci-après est identique dans ses grandes lignes à celui présenté par Mendéléev. » Ensuite Meyer donnait son tableau.

Ce qui importe, ce n'est même pas le fait que Mendéléev avait publié son tableau un peu plus tôt que Meyer. Pour Meyer son tableau était une forme commode de systématiser les éléments : il ne discerna pas derrière elle une loi générale de la Nature. Il écrivait en 1870 qu'il y avait toute une série d'éléments dont les propriétés les laissaient hors de tout système, à condition de leur attribuer les poids atomiques universellement admis à l'époque. Cette circonstance conduisait Meyer à la conclusion suivante : « Il serait prématuré d'accepter les modifications des poids atomiques admis jusqu'à présent en partant d'une base aussi précaire. D'une manière générale, aujourd'hui on ne peut trop miser sur ce genre d'arguments, ni en attendre une solution aussi définitive du problème que c'est le cas pour la détermination de la chaleur spécifique ou de la densité de vapeur. » Cette citation met clairement en évidence l'attitude de Meyer envers la loi périodique. Mendéléev ne se borna pas à corriger les poids atomiques du béryllium, de l'indium, du cérium, du lanthane, de l'ytterbium, de l'erbium, du thorium et de l'uranium : il prédit aussi avec une bonne précision les propriétés de quelques éléments qui n'étaient pas encore découverts : gallium, scandium, germanium. C'est en cela que consiste le triomphe de la loi périodique de Mendéléev.

La classification périodique reflète la corrélation entre les éléments chimiques qui existe objectivement. Elle n'a rien d'imaginaire: la Nature même s'y reflète, et c'est à juste titre que Mendéléev baptisa sa classification « naturelle ». La loi de Mendéléev est une clé importante pour comprendre le monde matériel, surtout pour un naturaliste qui a l'habitude et le désir de la prévision.

§ 15. **Portée de la loi de périodicité.** La loi périodique de Mendéléev est le fondement de la chimie moderne. Cela concerne tous les domaines de la pensée et de la recherche chimique. La chimie minérale en fournit un exemple éclatant. Cependant, ici nous ne nous étendrons pas là-dessus, car notre exposé tout entier est fondé sur la loi périodique. Considérons donc quelques autres domaines de la chimie.

Le problème des liens unissant la chimie analytique à la loi périodique fut posé pour la première fois par le chimiste russe Menchoutkine deux ans après la découverte de Mendéléev. L'auteur de la loi périodique insistait sur l'existence d'une analogie des propriétés d'éléments non seulement dans les groupes, mais aussi dans les périodes, ainsi que dans le sens diagonal. Les analogies diagonales ont joué un rôle important dans la mise au point des méthodes d'analyse de nombreux éléments. La classification périodique permet de s'attendre à ce que les éléments disposés horizontalement dans les longues périodes présentent la moindre différence entre leurs propriétés respectives. Il y a une grande analogie dans les propriétés de Zr-Nb-Mo, ainsi que de Hf-Ta-W. La loi diagonale autorise à s'attendre à une similitude des propriétés de Ti-Nb-W et de Zr-Ta-U. En effet, la détermination spectrophotométrique du niobium réagissant sur le rhodanate d'ammonium est perturbée en présence de Mo, W et Ti, Ti et W empêchant également la détermination avec le peroxyde d'oxygène.

L'analogie des propriétés chimiques qui découle de la position des éléments dans la classification périodique peut être utilisée pour la mise au point de nouvelles méthodes d'analyse. On sait, par exemple, que la réaction avec les ions SCN est caractéristique de Mo(V). L'analogie horizontale permet de supposer que Nb(V) donnera la même réaction. En effet, aujourd'hui les ions SCN trouvent un large usage dans la détermination photométrique du niobium.

L'égalité des charges et des rayons des ions engendrant une analogie de leurs propriétés est d'un grand intérêt pour la chimie analytique et autres sciences connexes. Encore dans les années vingt, l'éminent géochimiste soviétique Fersman avait démontré d'une manière convaincante que toute la classification périodique pouvait être divisée en « champs » et « blocs » formés d'éléments à caractéristique géochimiques et cristallochimiques * analogues. Fersman

* La *géochimie* étudie la composition chimique de la Terre, les lois de la propagation et de la distribution ainsi que les modes de combinaison et les voies de migration des éléments chimiques sur la Terre. La *cristallochimie* étudie les lois qui lient la structure d'un cristal à ses propriétés physiques et chimiques.

écrivait: « Chaque champ répond à une association géochimique déterminée d'éléments. Tout champ ayant sa place déterminée dans le système de Mendéléev, ces associations répondent aussi aux lois de périodicité qui s'y rattachent. »

Les « champs » et les « blocs » de Fersman servent de principes directeurs pour la recherche scientifique et l'activité pratique des géologues. Les lois qui régissent l'association des éléments et leur comportement présentent un intérêt exceptionnel pour l'activité de l'homme. Ces lois ont pour base la classification périodique de Mendéléev. Il est établi aujourd'hui que la loi périodique n'est pas valable que pour notre planète: cette loi a une valeur vraiment universelle.

L'obtention d'alliages à propriétés préfixées a connu de grands succès au cours de ces dernières décennies. Les métallochimistes se guident également sur la classification périodique. Les conclusions principales qui concernent les conditions de formation des alliages (solutions solides) de tel ou tel type sont les suivantes.

1° Les conditions optimales pour réaliser une solution solide continue entre deux éléments sont: appartenance des éléments à un même groupe de la classification périodique, même type de leur réseau cristallin, faible différence entre leurs rayons atomiques (10 % au maximum), valeurs voisines des potentiels d'ionisation et des électronégativités.

2° Si les rayons atomiques diffèrent de 10 à 20 %, on observe un grand écart entre les potentiels d'ionisation et les électronégativités. Par conséquent, la formation de solutions solides n'est alors possible que dans des conditions limitées.

3° Lorsque les rayons atomiques présentent une différence supérieure à 20 %, de tels éléments ne peuvent, en règle générale, interagir entre eux et souvent ne sont même pas miscibles à l'état fondu.

Les grandes réalisations dans la synthèse et l'identification des éléments chimiques artificiels auraient été absolument impensables sans la loi périodique. Cela concerne aussi bien l'obtention du technétium, du prométhéum et de l'astate que la synthèse des éléments transuraniens (qui succèdent à l'uranium). Les progrès de la physique et de la chimie des transuraniens, de la création des bases de la théorie de la fission nucléaire doivent beaucoup à la loi de Mendéléev.

On pourrait parler encore et encore de l'influence fructueuse de la loi périodique sur le développement des différentes sciences. Mais cela demanderait des connaissances spéciales chez les étudiants. L'exposé qui précède doit suffir pour faire comprendre l'importance de la loi périodique, une des lois fondamentales de la Nature. Sa portée est comparable à celle de la loi de la gravitation universelle de Newton, de la théorie transformiste de Darwin ou du principe de relativité d'Einstein.

§ 16. Modèle de l' « enveloppe » nucléaire de l'atome et stabilité des isotopes. Il a été établi expérimentalement que les caractéristiques des noyaux atomiques telles que stabilité, abondance naturelle, énergie de couplage nucléonique dans le noyau, nombre d'isotopes varient de façon périodique avec l'augmentation du nombre de protons et de neutrons. Ce fait a donné lieu à l'hypothèse sur les couches nucléaires des atomes. On pense que les couches nucléaires se remplissent de *nucléons* (protons et neutrons) d'une manière analogue au remplissage des couches atomiques par les électrons. Sont stables et abondants les atomes dont les noyaux comportent un nombre déterminé de protons ou de neutrons, à savoir : 2, 8, 20, 50, 82, 114, 126. Ces nombres ont été baptisés *magiques*. On suppose qu'ils sont liés à la capacité des couches.

La stabilité des noyaux croît lorsque, avec l'augmentation du nombre de masse, le nombre de protons ou de neutrons s'approche d'un nombre magique. Elle baisse brusquement quand le nombre de nucléons est immédiatement supérieur au nombre magique. La stabilité et l'abondance des atomes croissent de nouveau au voisinage du nombre magique suivant. Ordinairement, un élément possédant une quantité de protons égale à un des nombres magiques a plus d'isotopes que les éléments qui l'entourent dans la classification périodique.

Les isotopes dont les noyaux comportent un nombre magique de protons et de neutrons, sont dits *doublement magiques*. Ces isotopes sont les plus stables et les plus abondants. La double périodicité (séparément pour les protons et pour les neutrons), caractéristique

Tableau 6

Composition de l'atmosphère

Corps	$C\cdot 10^4$, %	Nombre de molécules par 1 cm³	Corps	$C\cdot 10^4$, %	Nombre de molécules par 1 cm³
N_2	780 840	$2\cdot 10^{19}$	NH_3	0,01	$1,5\cdot 10^{11}$
O_2	209 480	$5\cdot 10^{18}$	O_3	0,01-0,07	$1,2\cdot 10^{12}$
Ar	9 340		NO_2	0,001-0,02	$3\cdot 10^{10}$
CO_2	314-318		NO	0,0002-0,002	
Ne	18,2		SO_2	0,0002-1,0	
He	5,24		H_2S	0,0002	
CH_4	1,0-2,0	$3,8\cdot 10^{13}$	HNO_3		$1\cdot 10^{10}$
Kr	1,1		HNO_2		$2\cdot 10^{8}$
H_2	0,5		NO_3		$1\cdot 10^{7}$
N_2O	0,25-0,5	$6\cdot 10^{14}$	N_2O_5		$2\cdot 10^{6}$
CO	0,1	$3\cdot 10^{12}$	H_2CO		$1,5\cdot 10^{10}$
Xe	0,087		(formaldéhyde)		

des noyaux atomiques, témoigne du fait qu'à l'intérieur des noyaux les nucléons occupent différentes couches, dont chacune comporte un nombre déterminé de nucléons. En se basant sur la théorie des couches nucléaires des atomes, on cherche actuellement dans la nature des atomes à numéros atomiques 114, 126 et plus.

Si ce modèle du noyau est confirmé et justifié, la loi périodique s'avérera encore plus universelle qu'on ne le pense aujourd'hui.

§ 17. Abondance des éléments chimiques sur la Terre. La Terre a pour couches externes l'atmosphère, l'hydrosphère et la lithosphère. L'*atmosphère* est l'enveloppe supérieure constituée par un mélange complexe de gaz, dont les plus abondants sont l'azote et l'oxygène. Le *Tableau 6* présente les concentrations moyennes (*C*) des gaz qui composent l'atmosphère du niveau de la mer à 25 km d'altitude, par rapport à l'air sec.

L'eau couvre un peu moins de trois quarts de la surface terrestre. Ce sont pour la plupart les eaux des océans. Cette partie de la Terre est appelée *hydrosphère*. C'est au fond la solution aqueuse d'un électrolyte minéral de composition complexe. On trouvera ci-après la composition élémentaire de l'hydrosphère.

	Concentration, mg/l		Concentration, mg/l		Concentration, mg/l
Cl	19 000	As	0,003	Tl	0,00001
Na	10 600	Sn	0,003	He	$5 \cdot 10^{-6}$
Mg	1 300	Pb	0,003	Au	$4 \cdot 10^{-6}$
S (SO_4^{2-})	900 (2600)	U	0,003	La	$3 \cdot 10^{-6}$
Ca	400	V	0,002	Ce	$4 \cdot 10^{-7}$
K	380	Mn	0,002	Pr	$2 \cdot 10^{-7}$
Br	65	Ti	0,001	Nd	$8 \cdot 10^{-7}$
C (HCO_3^-)	28 (140)	Th	0,0007	Sm	$1 \cdot 10^{-7}$
N_2	13	Co	0,0005	Eu	$4 \cdot 10^{-8}$
O_2	8	Ni	0,0005	Gd	$2 \cdot 10^{-7}$
Sr	8	Ga	0,0005	Dy	$2 \cdot 10^{-7}$
B	4,8	Cs	0,0005	Ho	$8 \cdot 10^{-8}$
Si	3	Sb	$<$ 0,0005	Er	$2 \cdot 10^{-7}$
F	1,3	Hg	0,0003	Tm	$4 \cdot 10^{-8}$
Ar	0,6	Y	0,0003	Yb	$2 \cdot 10^{-7}$
N (NO_3^-)	0,5 (2)	Ne	0,0003	Lu	$4 \cdot 10^{-8}$
Li	0,2	Kr	0,0003	Ra	$3 \cdot 10^{-11}$
Rb	0,12	Ag	0,0003	Pa	$2 \cdot 10^{-12}$
P (PO_4^{3-})	0,07 (0,2)	Bi	0,0002	Rn	$9 \cdot 10^{-15}$
I	0,05	Cd	0,00011		
Ba	0,03	W	0,0001		
Al	0,01	Ge	0,0001		
Fe	0,01	Xe	0,0001		
Zn	0,01	Cr	0,00005		
Mo	0,01	Sc	0,00004		
Se	0,004	Be	0,000005		
Cu	0,003	Nb	0,00001		

La *lithosphère* ou la *croûte terrestre* est la couche solide supérieure de notre planète, d'une profondeur de 30 km environ. Sous la croûte se trouve la plus puissante des couches terrestres, le manteau de la Terre, qui constitue 80 % du volume et 2/3 de la masse du globe terrestre.

La croûte (l'écorce) terrestre se compose de roches éruptives magmatiques, sédimentaires et autres. La composition chimique de l'écorce terrestre est très complexe, car les différentes roches y sont réparties inégalement. On y trouve surtout des silicates et des alumosilicates de calcium, de magnésium et des métaux alcalins ainsi que des carbonates. La partie supérieure de la croûte est riche en sels d'aluminium et de métaux alcalins, alors qu'en profondeur il y a plus de composés du magnésium et du fer.

Le manteau se compose essentiellement de silicates de magnésium et de fer: sa composition correspond à celle des météorites pierreuses. Le noyau de la Terre a la composition des météorites ferreuses (sidérites): il renferme du fer métallique avec du nickel.

Nous donnons ci-après les compositions moyennes oxydique et élémentaire de la lithosphère (en %).

	Oxydes			Eléments	
	59,12	SiO_2		46,42	O
	15,34	Al_2O_3		27,50	Si
	6,88	Fe_2O_3		8,08	Al
	5,08	CaO		5,08	Fe
	3,49	MgO		3,61	Ca
	3,84	Na_2O		2,83	Na
	3,14	K_2O		2,58	K
	1,15	H_2O		2,00	Mg
	1,05	TiO_2		0,44	Ti
	0,30	P_2O_5		0,12	P
				0,10	Mn
				0,10	Ba
Total:	99,39		**Total:**	98,86	

On remarquera facilement que la lithosphère de la Terre est constituée pour trois quarts de deux éléments: oxygène et silicium. Si l'on y ajoute l'eau de l'hydrosphère et l'oxygène de l'air, la part de ce dernier élément devient encore plus importante, d'où l'intérêt particulier des combinaisons oxygénées des différents éléments pour la chimie.

De façon générale, on peut dire que la lithosphère renferme de préférence les éléments se trouvant au début de la classification périodique, jusqu'au 28e environ.

L'étude de l'abondance de divers éléments et de leurs isotopes sur la Terre permet de tirer les conclusions suivantes. Sont le plus abondants:

1° Eléments à numéro atomique pair, dont $_8O$, $_{14}Si$, $_{26}Fe$, $_{20}Ca$, $_{12}Mg$.

2° Fer et ses voisins dans la classification périodique (maximum de fer).

3° Eléments dont les isotopes ont un nombre de masse multiple de 4 : He, O, Ne, Si, S, Ar, Fe, Ni.

4° Isotopes à nombre pair de protons ou de neutrons dans le noyau : près de 60 % de tous les isotopes stables.

5° Isotopes dont le nombre des nucléons est un multiple de 4 (doublement magiques), par exemple : ^4He ($z = 2$, $N = 2$), ^{16}O ($z = 8$, $N = 8$), ^{40}Ca ($z = 20$, $N = 20$), ^{208}Pb ($z = 82$, $N = 126$).

Ainsi, les éléments sont plus ou moins répandus sur la Terre en fonction non de leurs propriétés chimiques, mais des propriétés de leurs noyaux, dont les plus importantes sont la parité et la saturation des couches nucléaires.

La composition isotopique des échantillons de roches lunaires et de météorites s'est avérée analogue à la composition isotopique des éléments terrestres. On peut en conclure que les processus de formation d'éléments sont partout du même type.

CHAPITRE II

LIAISON CHIMIQUE ET STRUCTURE DES MOLÉCULES

§ 18. Caractéristiques principales de la liaison chimique. La théorie de la liaison chimique est à la base de toute la chimie théorique. C'est grâce à la liaison chimique que les atomes forment des particules plus complexes : molécules, radicaux, cristaux, etc. La liaison chimique résulte de l'interaction de deux (parfois plusieurs) atomes. La formation d'une liaison se déroule avec dégagement d'énergie.

Parmi les hypothèses qui ont précédé la doctrine quantique nous mentionnerons la *théorie de la formation de la liaison chimique* de Lewis. En 1916, il émit l'hypothèse selon laquelle la liaison chimique était le résultat de la formation d'une paire (doublet) électronique commune entre deux atomes. Chaque atome apporterait un électron à ce doublet commun. La liaison de ce type est dite *covalente*. Les schémas de formation des liaisons chimiques dans les molécules H_2, F_2, NH_3 et CH_4 sont représentés ci-dessous. Les électrons sont figurés par des symboles différents suivant l'atome auquel ils appartiennent :

```
                                H              H
                               •×             •×
  H×H        ××F×F:          ×N×H          H•C×H
   •         ×××  ••         × ו          ×ו
                                H              H
```

Après la formation des liaisons chimiques, chaque atome de la molécule possède une configuration électronique stable à 2 ou 8 électrons. La théorie de Lewis embrassait un grand nombre de faits, mais ne parvenait pas à expliquer la cause de la formation des liaisons chimiques.

C'est la mécanique quantique qui a permis d'élucider le mécanisme de la formation des liaisons chimiques par la mise en commun de doublets électroniques. En considérant les électrons dans l'atome en tant que des nuages électroniques, on peut représenter la formation de doublets communs comme le résultat d'un recouvrement de ces nuages (fig. 14). L'excès de densité électronique sur la ligne qui joint les deux noyaux les serre ensemble. Ainsi, les forces qui con-

tribuent à la formation d'une liaison chimique ont une nature électrique.

L'idée de Lewis sur la paire d'électrons mise en commun a un sens profond du point de vue de la mécanique quantique. Ainsi, chaque atome de la molécule d'hydrogène possède deux électrons. Conformément au principe d'exclusion de Pauli, ces deux électrons doivent avoir leurs nombres de spin différents, sinon chaque atome d'hydrogène posséderait deux électrons à quatre nombres quantiques identiques.

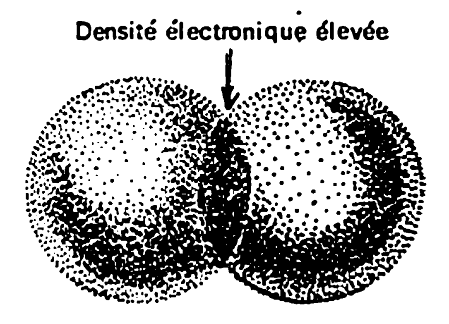


Fig. 14. Formation d'une liaison chimique par recouvrement de deux nuages électroniques

Le recouvrement des nuages électroniques (accouplement des électrons) ne peut donc avoir lieu que si leurs spins sont opposés. La méthode décrivant les liaisons chimiques, dont la formation est liée à des doublets électroniques communs, est dite *méthode de liaison de valence* (*LV*). En écrivant les formules structurales, on schématise souvent les paires d'électrons qui assurent la liaison, par des traits de valence:

$$:\ddot{\underset{\cdot\cdot}{F}}-\ddot{\underset{\cdot\cdot}{F}}: \quad \text{ou} \quad :\ddot{\underset{\cdot\cdot}{F}}:\ddot{\underset{\cdot\cdot}{F}}:$$

Aujourd'hui, on considère que le critère le plus strict de la nature d'une liaison chimique est la densité électronique entre deux atomes. Malheureusement, ce critère reste encore difficilement accessible à la vérification expérimentale. La caractérisation énergétique d'une liaison chimique présente un grand intérêt. Lorsqu'une liaison chimique se forme, l'énergie totale du système composé de molécules est inférieure à l'énergie des constituants (atomes).

On définit la *valence* comme l'aptitude de l'atome d'un élément chimique à fixer ou à remplacer un certain nombre d'atomes d'un autre élément. A ce point de vue, il est le plus simple de déterminer la valence d'un atome d'après le nombre d'atomes d'hydrogène formant des liaisons chimiques avec cet atome ou d'après le nombre d'atomes d'hydrogène remplaçables par l'atome de cet élément. La valence est une des plus importantes caractéristiques d'un élément. C'est l'indice de l'aptitude des atomes à former des liaisons chimiques.

Avant l'avènement de la mécanique quantique, les chimistes définissaient la valence comme le quotient obtenu en divisant la masse atomique de l'élément par sa masse équivalente. Certains éléments possédant plusieurs masses équivalentes, il fallait admettre l'existence de plusieurs valeurs de la valence pour ces éléments. Cette définition de la valence garde son importance jusqu'à nos jours.

Parfois on identifie la valence au degré d'oxydation (v. p. 27). Mais une telle identification s'avère souvent incorrecte.

Dans le cadre de la représentation quantomécanique de l'atome, la valence est définie comme le nombre des électrons non appariés (célibataires) qui participent à la formation des liaisons chimiques. En plus des électrons non appariés, la valence d'un atome dépend du nombre d'orbitales vides et saturées de la couche électronique de valence.

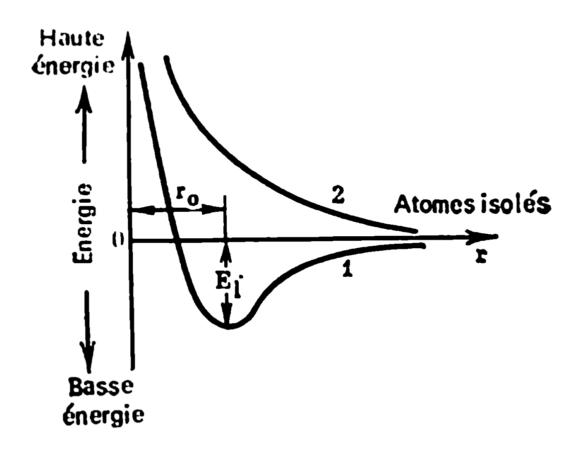


Fig. 15. Energie du système de deux atomes d'hydrogène en fonction de la distance internucléaire :
1 — attraction ; *2* — répulsion

On appelle *énergie de liaison* l'énergie qui se dégage lorsque des atomes séparés se réunissent en molécules *. On l'exprime usuellement en joules par mole (J/mol). C'est une des plus importantes caractéristiques de la liaison chimique. L'édifice le plus stable est celui qui renferme le moins d'énergie. On sait, par exemple, que les atomes d'hydrogène tendent à se réunir en molécules (autrement dit, à former un système plus stable), car un système composé de molécules H_2 comporte moins d'énergie qu'un système composé du même nombre d'atomes H à l'état libre.

La courbe énergétique de la figure 15 caractérise l'interaction des atomes d'hydrogène. Le rapprochement des atomes s'accompagne d'un dégagement d'énergie, d'autant plus important que le recouvrement des nuages électroniques est plus marqué. Pourtant, dans les conditions ordinaires, les noyaux de deux atomes ne peuvent fusionner du fait de la répulsion coulombienne. Cela signifie qu'à une certaine distance l'attraction des atomes se verra remplacer par leur répulsion. De cette façon, la distance interatomique r_0, à laquelle répond le minimum de la courbe énergétique, correspond à la longueur de la liaison chimique et l'énergie E_l à l'énergie de cette liaison.

Une condition *sine qua non* de la formation d'une molécule à partir de deux atomes d'hydrogène sont les nombres quantiques de spin différents de leurs électrons. Si les spins sont identiques, la molécule ne peut se former, car cela contredirait le principe de Pauli. Lors du rapprochement de deux atomes d'hydrogène, dont les électrons ont les nombres quantiques de spin identiques, il y aura non

* Il ne faut pas oublier qu'il y a des cas où l'énergie dégagée lors de la formation d'une molécule à partir de deux atomes isolés correspond non pas à une seule, mais à plusieurs liaisons.

pas attraction, mais répulsion des atomes (v. fig. 15). Dans les différents atomes l'énergie de liaison varie entre 170 et 420 kJ/mol.

Structures électroniques des atomes excités. La valence d'un atome étant fonction du nombre de ses électrons non appariés, il est utile de considérer les structures des atomes dans l'état excité. Le passage d'un électron sur un sous-niveau ou un niveau énergétique plus élevé (excitation) demande une dépense d'énergie. Une liaison chimique, en se formant, dégage de l'énergie. La liaison sera stable si l'augmentation de l'énergie atomique due à l'excitation est inférieure à l'énergie de la liaison chimique qui se forme. En d'autres termes, il est nécessaire que l'énergie dépensée pour exciter les atomes soit compensée par l'énergie dégagée lors de la formation de la liaison.

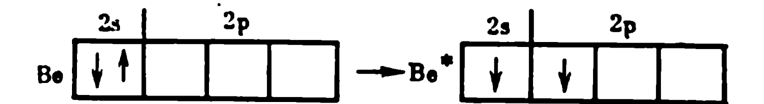
Nous donnons ici les nombres des électrons non appariés pour les états fondamental et excité de quelques atomes:

	Li	Be	B	C	N	O	F	Ne
Etat fondamental	1	0	1	2	3	2	1	0
Etat excité à $n=2$	1	2	3	4	3	2	1	0

On peut se rendre compte que le nombre des électrons non appariés dans l'état fondamental des atomes ne retrouve pas toujours les valeurs des valences qui correspondent à la position des éléments dans la classification périodique.

L'atome de lithium dans l'état fondamental possède un seul électron célibataire qui peut participer à la formation d'un doublet électronique de liaison avec un autre atome. Le lithium joue le rôle d'un élément univalent, ce qui coïncide avec le numéro du groupe où il se trouve.

Le béryllium dans l'état fondamental n'a pas d'électrons non appariés. Or, il révèle une valence égale à 2 dans ses combinaisons. On l'explique par ce qu'en se combinant chimiquement, l'atome de béryllium s'excite *:



L'énergie d'excitation de l'atome de béryllium de l'état $2s^2$ à l'état $2s^1 2p^1$ est égale à 259 kJ/mol. L'énergie dégagée par la formation d'une liaison chimique varie entre 160 et 400 kJ. Ainsi, bien que l'excitation de l'atome de béryllium exige une certaine énergie, cette énergie est de loin inférieure à celle dégagée lors de la formation de deux liaisons chimiques. Finalement, le système perd de l'énergie en devenant plus stable.

* Le symbole d'un élément marqué d'un astérisque, tel que Be*, correspond à un atome excité. Par souci de simplicité, ici comme ailleurs, les orbitales atomiques de types différents seront placées au même niveau.

L'excitation de l'atome de bore

	2s	2p					2s	2p		
B	↓↑	↓			→	B*	↓	↓	↓	

ne demande pas non plus une énergie trop élevée, car là l'électron passe d'un sous-niveau sur un autre dans les limites d'un même niveau quantique. L'atome de bore excité peut former deux liaisons chimiques supplémentaires. Par conséquent, la formation des liaisons chimiques produit beaucoup plus d'énergie que n'en consomme l'excitation de l'atome de bore.

Le carbone dans l'état fondamental possède deux électrons non appariés. Or, on sait bien qu'il est tétravalent par excellence dans ses combinaisons. C'est dans l'état excité que ses quatre valences se manifestent:

	2s	2p					2s	2p		
C	↓↑	↓	↓		→	C*	↓	↓	↓	↓

L'excitation de l'atome de carbone $2s^2 2p^2 \rightarrow 2s^1 2p^3$ demande une énergie de 400 kJ/mol. L'énergie qui se dégage, par exemple, lors de la formation de chaque liaison C—H dans les hydrocarbures, est de l'ordre de 360 kJ. Cela fait 720 kJ pour deux liaisons, soit 320 kJ de plus que l'énergie nécessaire pour l'excitation.

L'excitation de l'azote, de l'oxygène et du fluor dans les limites du deuxième niveau quantique ne peut faire croître le nombre d'électrons non appariés. L'excitation des électrons de ces atomes par transition sur le niveau quantique suivant exige une énergie beaucoup plus élevée que celle dégagée par la formation de liaisons supplémentaires. Voilà pourquoi les combinaisons de l'oxygène tétravalent doivent être très instables.

Trois éléments de la troisième période — chlore, soufre et phosphore — peuvent manifester une valence correspondant au numéro du groupe de la classification périodique, car l'énergie d'excitation de l'électron de l'état $3s$ ou $3p$ à l'état $3d$ ou $4s$ est de loin inférieure à l'énergie d'excitation $2s \rightarrow 3s$ ou $2p \rightarrow 3s$. Ainsi, le chlore peut être heptavalent dans l'état Cl^*-$3s^1 3p^3 3d^3$, le soufre hexavalent dans l'état S^*-$3s^1 3p^3 3d^2$ et le phosphore pentavalent dans l'état P^*-$3s^1 3p^3 3d^1$.

Paramètres de la liaison chimique. Outre son énergie, une liaison chimique est caractérisée par sa longueur, sa multiplicité et sa polarité. Pour une molécule qui comporte plus de deux atomes, des caractéristiques importantes sont les valeurs des angles entre les liaisons et la polarité de la molécule entière.

La *multiplicité de liaison* est définie par le nombre de doublets électroniques qui lient deux atomes. Ainsi, la liaison réunissant les atomes de carbone est simple dans l'éthane $H_3C—CH_3$, double dans l'éthylène $H_2C=CH_2$ et triple dans l'acétylène $HC \equiv CH$. L'énergie d'une liaison croît parallèlement à sa multiplicité: les énergies des liaisons C—C, C=C et C≡C valent respectivement 263, 422 et 535 kJ//mol.

On appelle *longueur de liaison* la distance séparant les noyaux des atomes liés. Ces longueurs sont de l'ordre de quelques dixièmes du nanomètre suivant la combinaison concernée. Plus une liaison est multiple, plus elle est courte: les longueurs des liaisons >N—N<, —N=N— et N≡N sont égales respectivement à 0,145, 0,125 et 0,109 nm ; pour les liaisons C—C, C=C et C≡C elles sont respectivement de 0,154, 0,134 et 0,120 nm.

La *polarité de liaison* est conditionnée par le déplacement du doublet électronique de liaison vers un des atomes, ce qui donne lieu à un dipôle * dont la mesure est le *moment dipolaire*: produit de la charge par la distance entre les charges. On l'exprime en coulombmètres (C·m). Lorsque une charge négative égale à la charge de l'électron ($1.6 \cdot 10^{-19}$ C) et la même charge positive sont séparées par une distance de 0,1 nm, le moment dipolaire est égal à $1,6 \cdot 10^{-19} \cdot 10^{-10} = 1,6 \cdot 10^{-29}$ C·m.

On sait que le moment dipolaire de la molécule HCl vaut $3,44 \times 10^{-30}$ C·m, la distance internucléaire étant de 0,127 nm. Si l'atome de chlore portait une charge de —1 et l'atome d'hydrogène une charge de +1, le moment dipolaire de la molécule HCl serait égal à $1,6 \times 10^{-19} \cdot 1,27 \cdot 10^{-10} = 2,03 \cdot 10^{-29}$ C·m. On peut en déduire que l'atome d'hydrogène est porteur d'une charge positive et l'atome de chlore porte une charge négative égale à $3,44 \cdot 10^{-30} : 2,03 \cdot 10^{-29} = 0,17$ de la charge d'un électron. Un calcul analogue pour la molécule de KCl à l'état vapeur conduit aux valeurs des charges portées par les atomes de potassium et de chlore, égales chacune à 0,83 de l'unité de charge.

§ 19. Mécanismes de ormation des liaisons chimiques. Dans la méthode LV, on distingue deux mécanismes de formation des liaisons chimiques: d'échange et donneur-accepteur.

Mécanisme d'échange. Ce mécanisme intervient dans les cas où chaque atome formant liaison fournit un électron au doublet commun.

Dans les molécules H_2 et Li_2, les liaisons sont formées par les électrons *s* non appariés des atomes (fig. 16, *a*), dans les molécules F_2 et Cl_2 par les électrons *p* non appariés (fig. 16, *b*). Les liaisons des mo-

* *Dipôle*: ensemble de deux charges électriques de signe opposé, mais égales en valeur absolue, qui sont séparées par une certaine distance.

lécules HF et HCl sont constituées d'électrons *s* de l'hydrogène et d'électrons *p* des halogènes (fig. 16, *c*).

Une particularité de la formation de combinaisons selon le mécanisme d'échange est sa *saturabilité*: un atome ne peut former qu'un

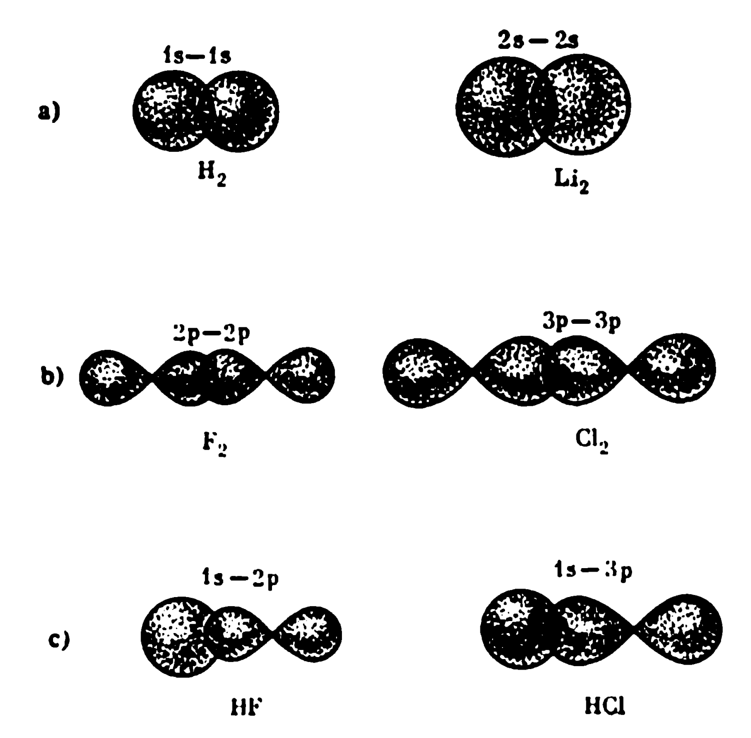
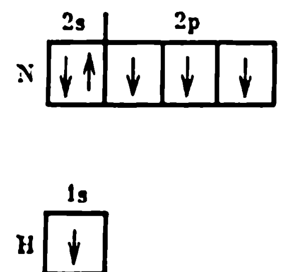


Fig. 16. Formation des liaisons chimiques par recouvrement de nuages électroniques :
a — deux nuages *s* ; *b* — deux nuages *p* ; c — nuages *s* et *p*

nombre limité de liaisons. Celui-là dépend, en particulier, du nombre des électrons de valence non appariés.

Il découle des schémas électronographiques



que l'atome d'azote possède 3 électrons non appariés et l'atome d'hydrogène n'en a qu'un. Selon le principe de saturabilité, c'est là combiainson NH_3 qui doit être stable, et non NH_2 ou NH. En effet, la formation de chaque liaison chimique entre l'atome d'hydrogène et l'atome d'azote correspond au dégagement d'une certaine quantité

d'énergie. Plus importante est l'énergie dégagée lors de la formation de la molécule à partir d'atomes, plus cette dernière sera stable. Voilà pourquoi parmi les combinaisons énumérées de l'azote avec l'hydrogène, c'est la molécule NH_3 qui doit présenter la meilleure stabilité: lors de sa formation tous les électrons de l'atome d'azote se sont trouvés couplés. Néanmoins, il existe des molécules à nombre impair d'électrons: NO, NO_2, ClO_2. Toutes ces combinaisons se distinguent par leur réactivité élevée.

Au cours de certaines réactions chimiques, on peut voir se former des groupes à valence non saturée, appelés *radicaux*: H, NH_2, O,

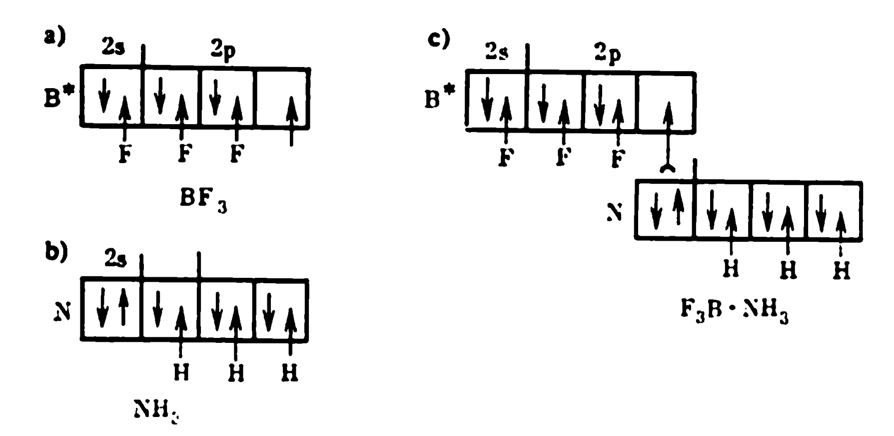


Fig. 17. Configurations électroniques des molécules BF_3, NH_3 et $BF_3 \cdot NH_3$

CH_3, etc. La réactivité des radicaux est extrêmement élevée et leur durée de vie est, le plus souvent, très courte.

Mécanisme donneur-accepteur. On sait que deux composés à valence saturée : l'ammoniac NH_3 et le trifluorure de bore BF_3 peuvent entrer en réaction l'un avec l'autre :

$$NH_3 + BF_3 = H_3N \cdot BF_3 + 171 \text{ kJ/mol}$$

Examinons le mécanisme de cette réaction. La figure 17, *a* présente les orbitales du bore peuplées par leurs propres électrons ainsi que par des électrons du fluor (sur la figure ces derniers sortent des cases). Notons que des quatre orbitales du bore trois sont peuplées et une reste vacante. Dans la molécule d'ammoniac (fig. 17, *b*), toutes les quatre orbitales de l'azote sont remplies. Trois orbitales abritent des électrons d'azote et d'hydrogène (mécanisme d'échange) et la quatrième, un doublet dont les deux électrons appartiennent à l'azote. Une telle paire d'électrons est dite *doublet non partagé*.

La combinaison $H_3N \cdot BF_3$ se forme du fait que le doublet non partagé de l'ammoniac occupe l'orbitale vacante du fluorure de bore (fig. 17, *c*) On assiste alors au dégagement d'une certaine quantité d'énergie, l'énergie potentielle du système diminuant d'autant. C'est ce qu'on appelle *mécanisme donneur-accepteur*, l'atome qui cède son doublet

pour former liaison étant *donneur* (ici c'est l'atome d'azote) et l'atome qui abrite ce doublet sur son orbitale vacante étant *accepteur* (atome de bore). La liaison donneur-accepteur est une variété de la liaison covalente.

Dans $H_3N \cdot BF_3$, l'azote et le bore sont tétravalents. L'atome d'azote voit sa valence augmenter de 3 à 4 par utilisation de la paire d'électrons non partagée pour la formation d'une liaison chimique supplémentaire. La valence de l'atome de bore s'accroît grâce à la présence d'une orbitale vide sur son niveau électronique de valence. On voit donc que la valence des éléments n'est pas déterminée que par le nombre des électrons non appariés: elle dépend aussi de la présence de doublets non partagés et d'orbitales vacantes sur le niveau électronique de valence.

Un cas plus simple de la formation d'une liaison chimique selon le mécanisme donneur-accepteur est la réaction de l'ammoniac avec l'ion hydrogène:

$$NH_3 + H^+ = NH_4^+$$

Ici, c'est l'orbitale vide de l'ion hydrogène qui joue le rôle d'accepteur de doublet électronique. L'atome d'azote de l'ion ammonium NH_4^+ est tétravalent.

Electronégativité. Dans le cas général, la paire électronique formée (nuage diélectronique) se trouve plus près de l'un ou de l'autre de deux atomes réunis. L'électronégativité caractérise l'aptitude des atomes d'une molécule à déplacer le doublet commun.

Il existe plusieurs méthodes de calcul des électronégativités atomiques. Dans une de ces méthodes, l'électronégativité d'un atome est prise égale à la somme de son énergie d'ionisation et de son affinité électronique. Supposons qu'un électron de l'atome A passe à l'atome B en formant la molécule A^+B^-. Lors d'une telle transition le détachement de l'électron de l'atome A nécessitera une énergie d'ionisation EI_A. Pourtant, l'addition de l'électron à l'atome B fera dégager une énergie égale à l'énergie d'affinité électronique AE_B. L'énergie totale du système AB changera d'une quantité $AE_B - EI_A$. Si, par contre, l'électron passe de l'atome B à l'atome A, l'énergie totale du système changera d'une quantité $AE_A - EI_B$. En fait, l'électron emprunte la direction qui assure le plus important dégagement d'énergie. Lorsque

$$AE_B - EI_A > AE_A - EI_B,$$

l'électron passe de l'atome A à l'atome B. Donnons à l'inégalité ci-dessus la forme suivante:

$$AE_B + EI_B > AE_A + EI_A$$

La somme de l'énergie d'affinité électronique et de l'énergie d'ionisation d'un atome donné est l'*électronégativité* de cet atome

(*EN*). Si l'électron passe (se déplace) de l'atome A à l'atome B, cela veut dire que l'électronégativité de l'atome B est supérieure à celle de l'atome A.

On a pris égale à l'unité l'électronégativité de l'atome de lithium : l'électronégativité des autres atomes est calculée par rapport à celle du lithium (*Tableau 7*). On constate en examinant le *Tableau 7*

Tableau 7

Electronégativités relatives des atomes

I	II	III	IV	V	VI	VIII	VIII
H 2,1							
Li 1,0	Be 1,5	B 2,0	C 2,5	N 3,0	O 3,5	F 4,0	
Na 0,9	Mg 1,2	Al 1,5	Si 1,8	P 2,1	S 2,5	Cl 3,0	
K 0,8	Ca 1,0	Sc 1,3	Ti 1,3		Cr 1,6	Mn 1,6	Fe Co Ni 1,6 1,7 1,8
	Zn 1,6	Ga 1,6	Ge 2,0	As 2,0	Se 2,4	Br 2,8	
Rb 0,8	Sr 1,0	Y 1,3	Zr 1,5	Nb 1,7			Ru Rh Pd 2,0 2,1 2,1
Ag 1,9	Cd 1,7	In 1,7		Sb 1,8	Te 2,1	I 2,6	
Cs 0,75	Ba 0,9	La 1,2	Hf 1,4				Os Ir Pt 2,1 2,1 2,1
	Hg 1,8		Pb 1,6	Bi 1,8	Po 2,3	At 2,2	
Fr 0,7	Ra 0,9						

que l'électronégativité augmente de gauche à droite le long des périodes et manifeste une tendance à diminuer avec accroissement du numéro atomique chez les éléments d'un même sous-groupe.

Dans une molécule composée de deux atomes à électronégativités différentes, il y a déplacement du doublet électronique vers l'atome le plus électronégatif. Ce dernier acquiert ainsi une charge négative, l'autre atome devenant porteur d'une charge positive. La molécule

se trouve en possession d'un pôle positif et d'un pôle négatif. La liaison chimique où le doublet électronique est déplacé vers un des partenaires, est appelée *liaison polaire.*

L'atome de chlore, d'électronégativité 3,0, et l'atome d'hydrogène, d'électronégativité 2,1, forment la molécule de chlorure d'hydrogène, dans laquelle le doublet électronique est rapproché de l'atome de chlore. Une charge effective négative apparaît donc sur l'atome de chlore et une charge positive sur l'atome d'hydrogène. La comparaison des électronégativités des atomes de sodium et d'hydrogène permet de conclure que dans l'hydrure de sodium, c'est l'hydrogène qui est chargé négativement.

Dans une molécule formée par deux atomes identiques, le doublet électronique appartient à titre égal à chacun des deux atomes: une telle liaison n'est pas polaire. Des liaisons non polaires se réalisent dans les molécules H_2, N_2, Cl_2, O_2, etc. Ces molécules sont *non polaires.*

Lorsque les électronégativités des atomes formant une molécule sont très différentes, le doublet électronique s'approche tout à fait de l'atome le plus électronégatif. Une telle liaison est voisine de l'ionique. Cependant, il n'existe pas de molécules composées d'ions « purs ». La charge effective du chlore dans NaCl est égale à —0,83 et la charge effective du sodium à +0,83. Les molécules NaCl n'existent qu'à l'état vapeur.

§ 20. Rupture homolytique et hétérolytique des liaisons chimiques. L'énergie nécessaire pour rompre une liaison chimique est égale à l'énergie dégagée lors de sa formation.

Deux types de rupture sont possibles en principe : *rupture homolytique* et *rupture hétérolytique.* Dans la rupture homolytique d'une liaison covalente, le doublet de liaison se rompt, chaque atome gardant un électron de la paire commune :

$$H \overset{|\cdot}{\underset{\cdot|}{-}} H = 2H^{\bullet} \quad \text{ou bien} \quad H \overset{|\cdot}{\underset{\cdot|}{-}} Cl = H^{\bullet} + Cl^{\bullet}$$

La rupture pendant laquelle les deux électrons passent à un des atomes, donnant deux ions de signes contraires, est dite *hétérolytique.* Un exemple en est fourni par la dissociation ionique de la molécule HCl

$$H \mid : Cl = H^{+} + Cl^{-}$$

§ 21. Liaisons multiples. *Liaison sigma.* La liaison chimique entre atomes est due au recouvrement des nuages électroniques. Lorsque ce recouvrement se fait le long de la ligne joignant les noyaux atomiques, la liaison correspondante est dite *liaison* σ. Elle peut être formée par deux électrons s, un électron s et un électron p ou deux électrons p (fig. 18). On appelle *liaison simple* la liaison chimique réalisée par un seul doublet électronique. C'est toujours une liaison σ. Les orbitales s ne forment que des liaisons σ.

Liaison pi. Il y a des cas où le nombre de doublets formant liaison entre deux atomes est supérieur à l'unité. Il s'agit alors d'une liaison multiple. La molécule d'azote peut servir d'exemple de formation d'une telle liaison. On a représenté sur la figure 19 la disposition spatiale des orbitales p demi-remplies de deux atomes d'azote. Dans la

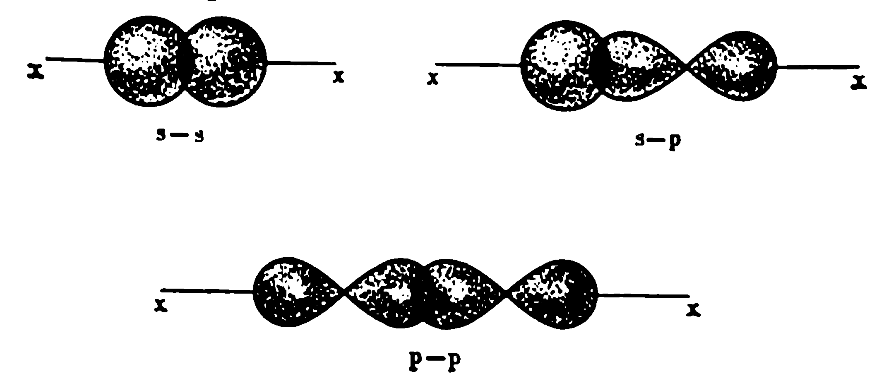


Fig. 18. Liaisons σ formées par les électrons *ss*, *sp* et *pp*

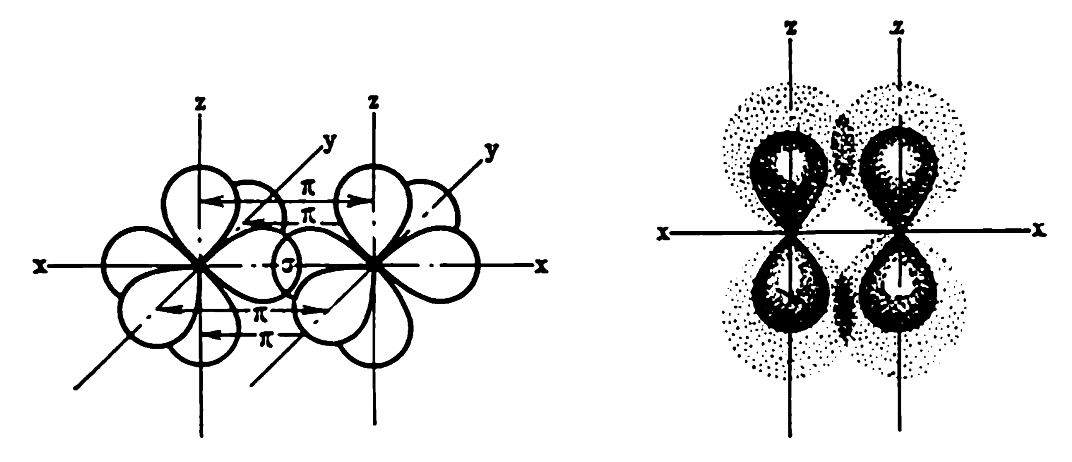


Fig. 19. Recouvrement des orbitales atomiques dans la molécule N_2

Fig. 20. Liaison π formée par deux électrons *p*

molécule d'azote, les orbitales p_x forment une liaison σ. Une autre liaison est formée par les orbitales p_z qui fournissent deux zones de recouvrement : au-dessus et au-dessous de l'axe des x. Une telle liaison est dite *liaison* π (fig. 20). La seconde liaison π de la molécule d'azote est formée d'orbitales p_y. Dans une liaison π le recouvrement des nuages électroniques est moins important que dans une liaison simple : voilà pourquoi les liaisons π présentent, en règle générale, une résistance moins élevée que les liaisons σ formées par les mêmes orbitales atomiques.

Les orbitales du type p peuvent fournir des liaisons σ, ainsi que des liaisons π. Dans le cas des liaisons multiples, une de ces liaisons est obligatoirement une liaison σ. Des trois liaisons de la molécule

d'azote une est du type σ et deux autres du type π:

$$N \underset{\pi}{\overset{\pi}{\overline{\underline{\sigma}}}} N$$

§ 22. Orientation des liaisons et hybridation des orbitales atomiques. La configuration géométrique est une importante caractéristique pour les molécules comportant plus de deux atomes. Elle dépend de la disposition mutuelle des orbitales atomiques qui participent à la formation des liaisons chimiques.

La théorie de la structure antérieure à la théorie quantique attribuait une structure linéaire à la molécule d'eau, alors que les

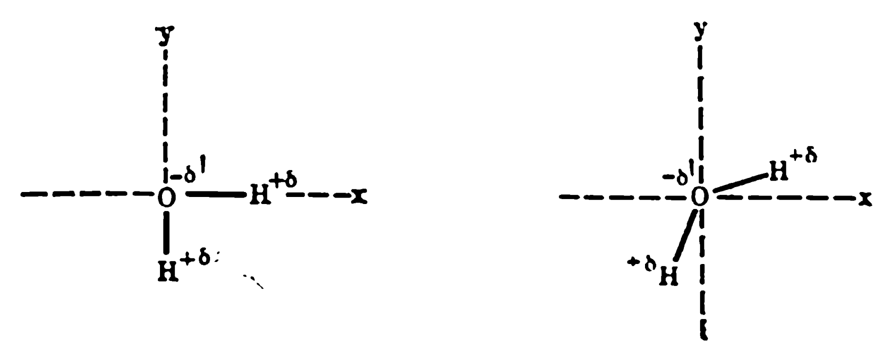


Fig. 21. Orientation des liaisons dans la molécule H_2O

données expérimentales montrent que les liaisons de cette molécule forment entre elles un angle de 104,5°. La valeur de cet angle peut être expliquée en se fondant sur la théorie quantique. Le schéma électronique de la couche de valence de l'atome d'oxygène est $2s^22p^4$. Deux orbitales p non appariées forment entre elles un angle de 90°. Le recouvrement maximal des nuages électroniques des orbitales s des atomes d'hydrogène avec les nuages des orbitales p de l'atome d'oxygène correspond à la disposition des liaisons sous un angle de 90°. La liaison O—H de la molécule d'eau est polaire. L'atome d'hydrogène est porteur d'une charge positive effective +, l'atome d'oxygène porte une charge —. La répulsion mutuelle des charges positives des atomes d'hydrogène ainsi que celle des nuages électroniques (fig. 21) expliquent l'augmentation de l'angle de liaison jusqu'à 104,5°.

L'électronégativité du soufre est petite devant celle de l'oxygène. Voilà pourquoi la polarité de la liaison H—S dans H_2S est inférieure à la polarité de la liaison H—O dans H_2O. La longueur de la liaison H—S (0,133 nm) est plus grande que celle de la liaison H—O (0,056 nm) et l'angle formé par deux liaisons H—S s'approche de 90° (92° pour H_2S). Une situation analogue existe dans H_2Se où l'angle de liaison est égal à 91°.

Pour la même raison, la molécule d'ammoniac a une structure pyramidale avec une valeur supérieure à 90° pour l'angle formé par les liaisons de valence H—N—H (il vaut 107,3°). Quand on passe de l'ammoniac à PH_3, AsH_3 et SbH_3, les angles deviennent respectivement égaux à 93,3, 91,8 et 91,3°, se rapprochant sensiblement de l'angle droit.

Hybridation des orbitales atomiques. Les atomes excités de béryllium, de bore et de carbone ont les configurations respectives $2s^12p^1$, $2s^12p^2$ et $2s^12p^3$. On peut donc penser que les liaisons chimiques de ces atomes mettront en jeu des orbitales atomiques différentes et non pas identiques. Ainsi, les combinaisons $BeCl_2$, BCl_3, CCl_4 présenteraient des liaisons non équivalentes en résistance et en orientation et les liaisons σ d'orbitales *p* seraient plus solides que les liaisons σ d'orbitales *s*, car le recouvrement des orbitales *p* est favorisé. Or, l'expérience montre que les molécules dont les atomes centraux possèdent des orbitales de valence différentes (*s*, *p*, *d*), ont toutes leurs liaisons équivalentes.

Slater et Pauling en ont fourni l'explication. Selon leur avis, les orbitales différentes d'énergies suffisamment proches * forment le nombre correspondant d'*orbitales hybrides*. Leur nombre est égal à celui des orbitales atomiques participant à l'hybridation. Les orbitales hybrides sont toutes identiques quant à la forme du nuage électronique et leur énergie. Elles sont plus allongées en direction de la formation des liaisons chimiques que les orbitales atomiques et assurent de ce fait un meilleur recouvrement des nuages électroniques.

L'hybridation des orbitales atomiques consomme de l'énergie: c'est pourquoi dans un atome isolé les orbitales hybrides sont instables et tendent à se transformer en orbitales atomiques « pures ». La formation de liaisons chimiques stabilise les orbitales hybrides. Comme les liaisons engendrées par les orbitales hybrides sont plus solides, un tel système dégage plus d'énergie et devient par là plus stable.

Hybridation sp. Elle a lieu, par exemple, lors de la formation des halogénures de Be, Cd et Hg(II). Dans leur état de valence, tous les halogénures comportent sur le niveau énergétique correspondant des électrons *s* et *p* non appariés. Au cours de la formation de la molécule, une orbitale *s* et une orbitale *p* donnent naissance à deux orbitales *sp* hybrides faisant entre elles un angle de 180° (fig. 22, *a*, chaque orbitale hybride y est figurée différemment).

Selon les données expérimentales, les halogénures de Be, Zn, Cd et Hg(II) sont linéaires, les deux liaisons étant de même longueur.

Hybridation sp^2. L'hybridation d'une orbitale *s* et de deux orbitales *p* conduit à trois orbitales hybrides sp^2 qui se trouvent dans

* Une trop grande différence d'énergie empêche l'hybridation.

7—01151

un même plan en font des angles de 120° (fig. 22, *b*). Ce type d'hybridation se réalise dans BCl_3 par exemple.

Hybridation sp^3. Elle est caractéristique, en particulier, des combinaisons du carbone. L'hybridation d'une orbitale *s* et de trois orbitales *p* a pour résultat la formation de quatre orbitales hybrides sp^3

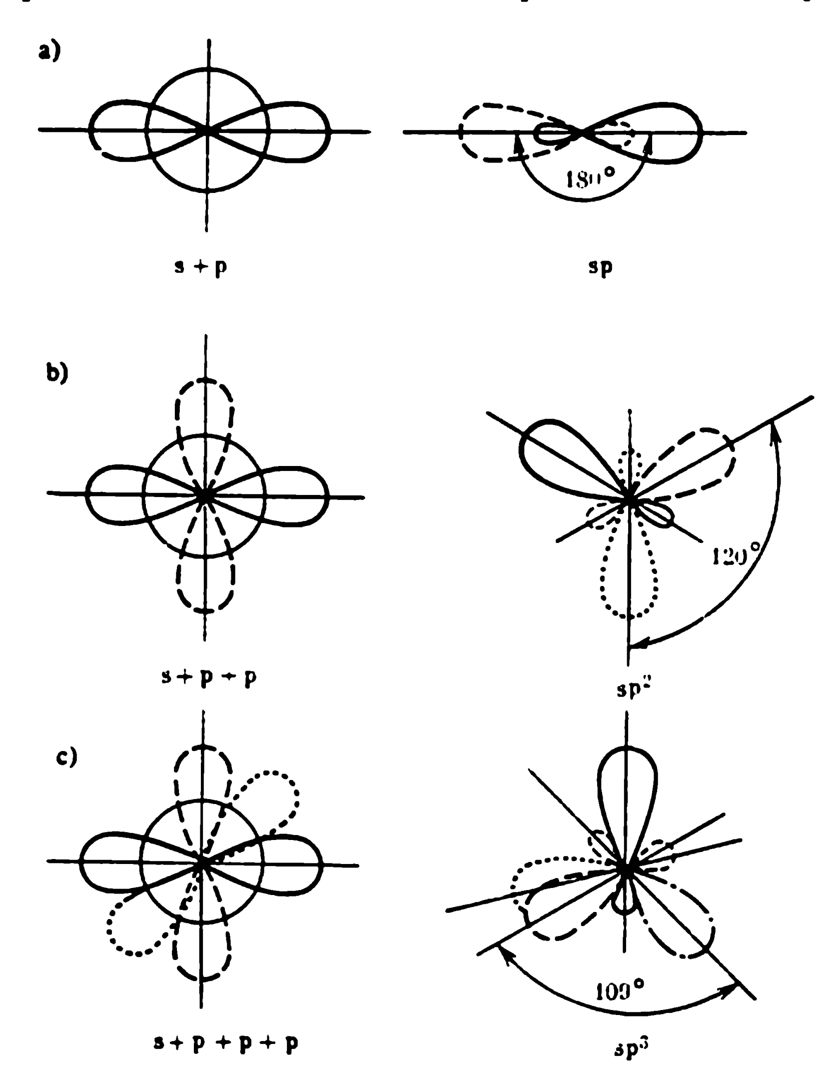


Fig. 22. Hybridation d'orbitales :
a — une orbitale *s* et une orbitale *p* ; *b* — une orbitale *s* et deux orbitales *p* ; *c* — une orbitale *s* et trois orbitales *p*

orientées vers les sommets d'un tétraèdre, l'angle entre les orbitales valant 109° (fig. 22, *c*). L'hybridation se manifeste dans la parfaite équivalence des liaisons chimiques de l'atome de carbone avec autres atomes, dans les combinaisons CH_4, CCl_4, $C(CH_3)_4$, par exemple.

L'orientation des liaisons dans les molécules NH_3 et H_2O peut également trouver une explication dans l'hypothèse d'hybridation des orbitales électroniques. Une hybridation peut faire intervenir des orbitales complètes comme des orbitales remplies à moitié. Ainsi, dans l'atome d'azote une orbitale 2*s* peut

participer à l'hybridation à côté de trois orbitales $2p$. On peut s'attendre à ce que les quatre orbitales hybrides seront orientées vers les sommets d'un tétraèdre. Trois orbitales hybrides ne seront remplies qu'à moitié et la quatrième sera complètement peuplée. L'angle formé par les directions des orbitales sera voisin de l'angle tétraédrique (près de 109°), ce qui retrouve bien les données expérimentales (107,5°).

La molécule d'ammoniac résulte du recouvrement de trois orbitales sp^3 avec l'orbitale $1s$ de l'atome d'hydrogène (fig. 23, *a*).

L'ion ammonium se forme par la mise en commun d'un doublet électronique libre: entre une des orbitales sp^3 complètes et l'orbitale $1s$ vacante de l'ion

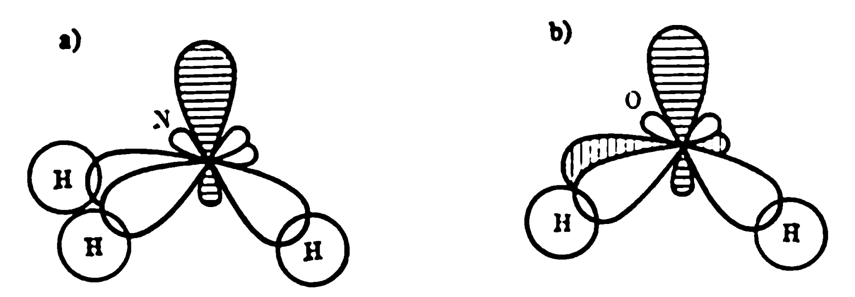


Fig. 23. Formation des molécules d'ammoniac (*a*) et d'eau (*b*)

hydrogène. Il est prouvé que l'ion NH_4^+ a une configuration tétraédrique régulière.

La présence dans une molécule d'orbitales hybrides complètement remplies (c'est le cas pour la molécule d'ammoniac) influence beaucoup sa polarité globale. Il est nécessaire d'en tenir compte en déduisant la polarité des molécules des polarités des liaisons isolées.

La configuration de la molécule d'eau est également représentable en partant d'une hybridation sp^3 des orbitales de l'atome d'oxygène (fig. 23, *b*). Dans ce cas, deux orbitales sp^3 se trouveront complètement remplies. Suite à l'hybridation sp^3, l'angle formé par les liaisons de valence de la molécule d'eau est également proche du tétraédrique (104,5°).

Une hybridation peut faire intervenir non seulement des orbitales *s* et *p*, mais aussi des orbitales *d* et *f*. Le *Tableau 8* regroupe les différentes formes de molécules et d'ions, engendrées par des orbitales pures et hybrides. L'examen du *Tableau 8* conduit aux conclusions suivantes: si l'on sait qu'une molécule ou un ion AB_2 a une structure linéaire, c'est que l'atome A possède des orbitales hybrides *sp*; lorsqu'une molécule ou un ion AB_3 présente un angle de 120° entre ses atomes, l'atome A possède des orbitales sp^2; dans une molécule ou un ion de forme tétraédrique, l'atome central a des orbitales sp^3, et ainsi de suite.

Notons pour conclure que l'hypothèse d'hybridation permet de comprendre certaines particularités de la structure moléculaire qu'il est impossible d'expliquer d'une autre manière.

Effet de l'hybridation des orbitales sur la résistance des liaisons. Comme il découle de la figure 22, *a*, l'hybridation des orbitales *s* et *p* conduit à un déplacement du nuage électronique en direction de la formation de liaisons avec un autre atome. Les zones de recouvre-

Tableau 8

Configuration spatiale de certains molécules et ions

Type de molécule ou d'ion	Orbitales de valence de l'atome central	Configuration spatiale	Exemples
AB_2	p^2 (pures)	angulaire	H_2S
	sp (hybrides)	linéaire	$BeCl_2$, CO_2
AB_3	p^3 (pures)	pyramidale	PH_3
	sp^2 (hybrides)	triangulaire	BF_3, CO_3^{2-}
AB_4	sp^3 (hybrides)	tétraédrique	CH_4, BF_4^-
	dsp^2 (hybrides)	carrée	$[PdCl_4]^{2-}$
			$[Pt(NH_3)_4]^{2+}$
AB_5	sp^3d (hybrides)	bipyramidale	PCl_5
AB_6	sp^3d^2 (hybrides)	octaédrique	SF_6, PF_6^-
AB_6	d^2sp^3 (hybrides)	octaédrique	$[Co(NH_3)_6]^{3+}$
AB_8	sp^3d^4 (hybrides)	cubique	PbF_8^{4-}

ment des orbitales hybrides *sp* sont donc plus grandes que celles des orbitales pures *s* et *p*, d'où une meilleure solidité des liaisons engendrées par ces premières.

Les liaisons formées d'électrons *s* sont les moins résistantes. On trouve ce type de liaison dans les molécules des métaux alcalins: Li_2, Na_2, etc. Deux orbitales *s* identiques ne peuvent fournir un recouvrement assez important en raison de la répartition sphérique (non orientée) de la charge. La liaison de la molécule d'hydrogène échappe seule à cette règle. L'orbitale *s* de l'atome d'hydrogène, vu son rayon réduit, se caractérise par une densité électronique élevée.

Le caractère orienté des orbitales *p* favorise leur recouvrement, sensiblement meilleur. Il est établi expérimentalement que pour les orbitales hybrides formées d'orbitales atomiques *s* et *p*, le plus grand recouvrement est assuré par une hybridation du type *sp*. On a rassemblé dans le *Tableau 9* les données relatives aux longueurs et aux énergies des liaisons C—H dans divers composés.

Tableau 9

Caractéristiques des liaisons C—H suivant le type d'hybridation

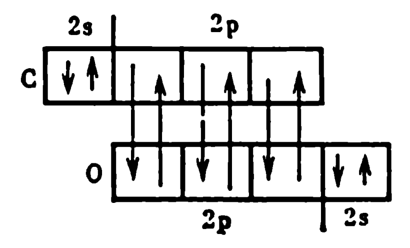
Hybridation	Molécule	Longueur de la liaison C—H, nm	Energie de liaison, kJ/mol
sp	Acétylène	0,1060	~ 505
sp^2	Ethylène	0,1069	~ 443
sp^3	Méthane	0,1090	~ 430
p	Radical CH	0,1120	334

L'examen du *Tableau 9* montre que la solidité des liaisons augmente dans l'ordre orbitales *p*-orbitales sp^3-orbitales sp^2-orbitales *sp*. Lorsque l'hybridation fait intervenir des orbitales *d*, la résistance des liaisons s'en trouve sensiblement renforcée.

§ 23. Caractéristiques principales des molécules. *Polarité moléculaire* *. Une molécule composée de deux atomes d'électronégativités différentes est polaire (HF, HBr). Les molécules formées par des atomes identiques sont non polaires (H_2, F_2, I_2).

Dans le cas d'une liaison simple, la polarité de la molécule est d'autant plus marquée que la différence est plus grande entre les électronégativités des atomes formant liaison. Lorsque les atomes sont réunis par une liaison multiple, les valeurs des électronégativités respectives des atomes ne renseigneront pas toujours d'une façon univoque non seulement sur la polarité de la liaison, mais également sur l'orientation du dipôle. Ainsi, la différence des électronégativités du carbone et de l'oxygène est égale à l'unité. On pourrait supposer que le moment dipolaire de la molécule CO est voisin de celui de la molécule HCl, les électronégativités des atomes d'hydrogène et de chlore présentant la même différence égale à 1. Pourtant, $\mu_{HCl} = 3{,}44 \cdot 10^{-30}$ C·m et $\mu_{CO} = 0{,}344 \cdot 10^{-30}$ C·m. Un autre fait inattendu de prime abord est que l'extrémité négative du dipôle dans la molécule CO est dirigée vers l'atome de carbone, moins électronégatif.

Les électrons non appariés du carbone et de l'oxygène de la molécule CO forment deux liaisons. Les doublets communs de ces liaisons sont déplacés vers l'atome d'oxygène:



La présence d'une orbitale vide sur l'atome de carbone et de doublets non partagés sur l'atome d'oxygène a pour résultat la formation d'une troisième liaison, du type donneur-accepteur. Cela provoque un déplacement de la densité électronique de l'atome d'oxygène vers l'atome de carbone. Ce déplacement est tellement important que la densité électronique excédentaire se trouve désormais non pas sur l'atome d'oxygène, mais sur celui de carbone.

* On caractérise la *polarité* des molécules par leur moment dipolaire μ, égal au produit de la charge électrique élémentaire *e* par la longueur de dipôle *l* (distance entre les charges): $\mu = el$.

Les molécules composées de plus de deux atomes et qui peuvent comporter des liaisons polaires, ne sont pas pour autant polaires dans tous les cas. La molécule linéaire de dioxyde de carbone O=C=O ou la molécule triangulaire de fluorure de bore BF_3 sont non polaires, malgré la présence de liaisons polaires, car, suite à la symétrie des liaisons, les barycentres des charges moléculaires positives et négatives se trouvent au centre des molécules. L'hybridation des liaisons

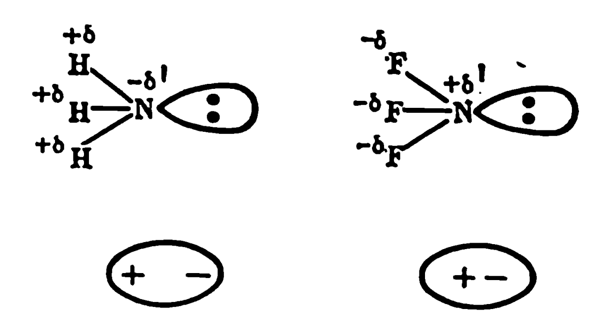


Fig. 24. Répartition des charges dans les molécules NH_3 (*a*) et NF_3 (*b*) et orientation de leurs dipôles

(sp, sp^2, sp^3, sp^3d^2 par exemple) rend les molécules et les ions non polaires. Par contre, si les liaisons sont formées par deux ou trois orbitales p pures (H_2S, $AsCl_3$), une telle molécule est polaire.

Il y a des cas où l'hybridation des orbitales fait croître la polarité des molécules. Ainsi, la polarité de la molécule d'ammoniac s'accroît sensiblement du fait de l'occupation par un doublet non partagé d'une des quatre orbitales hybrides sp^3. Alors le barycentre des charges négatives subit un déplacement considérable et la polarité de la molécule augmente (fig. 24).

L'importante contribution du doublet électronique non partagé au moment dipolaire moléculaire découle de façon évidente des résultats de la détermination du dipôle de la molécule NF_3. Il est établi que $\mu_{NF_3} = 0{,}77 \cdot 10^{-30}$ C·m et l'extrémité négative du dipôle est dirigée vers l'atome d'azote (v. fig. 24). L'atome de fluor étant beaucoup plus électronégatif que l'atome d'azote, cette orientation du dipôle ne peut résulter que de la contribution du doublet non partagé à la polarité totale de la molécule.

Polarisabilité et effet polarisant des ions et des molécules. Un ion ou une molécule sont déformés en champ électrique : il s'y produit un déplacement relatif des noyaux et des électrons. Cette déformabilité des ions et des molécules a reçu le nom de *polarisabilité*. Ce sont les électrons de la couche externe, liés le moins solidement, qui sont déplacés en premier lieu.

A conditions égales (même rayon et même charge), la plus grande polarisabilité est caractéristique des ions qui ont leur couche périphérique à 18 électrons saturée. Les ions qui possèdent ~~une~~ couche

externe à 18 électrons non saturée sont moins polarisables; le sont encore moins les ions qui ont la structure des gaz rares à 8 électrons.

Lorsque la structure des couches électroniques est la même, la polarisabilité des ions décroît parallèlement à l'augmentation de la charge positive, par exemple

$$Fe^{-} > Ne > N^{+} > Mg^{2+} > Al^{3+} > Si^{4+}$$

Pour les ions issus des analogues électroniques, la polarisabilité augmente avec le nombre de couches électroniques, par exemple

$$Li^{+} < Na^{+} < K^{+} < Rb^{+} < Cs^{+}$$

ou

$$Fe^{-} < Cl^{-} < Br^{-} < I^{-}$$

La polarisabilité des molécules est fonction de la polarisabilité des atomes constitutifs, de la configuration géométrique, du nombre et de la multiplicité des liaisons, etc. On ne peut comparer entre elles que les polarisabilités des molécules de structure analogue qui ne diffèrent que par un atome. Dans ce cas, il est possible d'assimiler la différence de polarisabilité entre molécules à la différence de polarisabilité entre atomes.

A l'origine d'un champ électrique peut être soit une électrode chargée, soit un ion *. Ainsi, un ion est capable lui-même de polariser d'autres ions ou molécules. L'effet polarisant d'un ion augmente lorsque la charge s'accroît et que le rayon diminue. Les charges et les rayons étant les mêmes, l'effet polarisant s'amplifie quand on passe des cations qui ont la couche électronique d'un gaz rare aux ions dont la couche externe à 18 électrons est en train de se saturer. Les ions qui ont leur couche à 18 électrons entièrement remplie présentent le plus grand effet polarisant.

En règle générale, l'effet polarisant des anions est de loin inférieur à celui des cations. On l'explique par la taille beaucoup plus importante de ces premiers.

Une molécule est polarisante lorsqu'elle est polaire. Son effet polarisant est d'autant plus marqué que son moment dipolaire est plus élevé.

Propriétés magnétiques des corps. Tout corps est soit paramagnétique, soit diamagnétique. On est en présence d'un corps *paramagnétique* lorsque ses atomes (ou molécules) possèdent un moment magnétique permanent. Un corps est *diamagnétique* lorsque ses atomes n'ont pas de moment magnétique permanent. Certains solides (peu nombreux), dont le fer, le cobalt, le nickel, ont la faculté de s'aimanter dans des conditions déterminées et de rester aimantés en

* Les ions possèdent un champ électrique très fort. L'intensité de ce champ à 1 nm de l'ion porteur de la charge d'un électron est de l'ordre d'un milliard de V/m. Un champ de même intensité existe dans la couche bipolaire entourant une électrode.

l'absence d'un champ magnétique extérieur. On les appelle *ferromagnétiques.*

Les corps paramagnétiques ont la propriété d'être attirés par un champ magnétique, tandis que les corps diamagnétiques en sont repoussés.

Les propriétés magnétiques des corps sont déterminées par les propriétés magnétiques des ions, des atomes et des molécules. La susceptibilité magnétique des atomes dépend des moments magnétiques intrinsèques des nucléons et des négatons (électrons). Les moments magnétiques des protons et des neutrons sont mille fois environ plus petits que ceux des électrons. C'est donc le moment total des électrons d'un atome qui détermine principalement le moment magnétique atomique.

Les moments magnétiques permanents dus aux électrons sont, d'une part, le résultat de leur rotation sur eux-mêmes (*moment magnétique de spin*) et, d'autre part, le résultat de leur mouvement orbital autour du noyau (*moment magnétique orbital*). S'il y a deux électrons sur une même orbitale (la chose n'est possible que lorsque leurs spins sont opposés), leurs champs magnétiques se neutralisent. Si les moments magnétiques de tous les électrons de l'atome compensent ainsi les uns les autres (cela se produit lorsque tous les électrons sont appariés), le moment total est nul et l'atome est diamagnétique. Lorsque, dans un atome, il y a des électrons non appariés, le moment total diffère de zéro et l'atome est paramagnétique.

La même chose est vraie pour les molécules. S'il y a des électrons célibataires dans une molécule, cette dernière est paramagnétique. Une molécule diamagnétique ne possède pas d'électrons non couplés. La contribution du moment magnétique orbital au moment magnétique total créé par les électrons est peu importante.

Le moment magnétique de spin total des électrons non appariés, exprimé en magnétons de Bohr, peut être déduit selon la formule $\mu_{\acute{e}l} = \sqrt{t\,(t+2)}$ où t est le nombre des électrons non appariés ($t = 1$, $\mu_{\acute{e}l} = 1{,}73$; $t = 2$, $\mu_{\acute{e}l} = 2{,}82$; $t = 3$, $\mu_{\acute{e}l} = 3{,}87$; $t = 4$, $\mu_{\acute{e}l} = 4{,}90$).

Dans la plupart des cas, la méthode LV considérée plus haut renseigne bien sur la présence ou l'absence d'électrons célibataires responsables des moments magnétiques des molécules ou des ions. Ainsi, la plupart des combinaisons des éléments des sous-groupes principaux sont diamagnétiques. Sont paramagnétiques les molécules qui renferment un nombre impair d'électrons: NO, NO_2, ClO_2, ainsi que nombreuses combinaisons des éléments *d* et *f*.

Dans un certain nombre de cas, la méthode LV s'avère incapable d'expliquer la présence de paramagnétisme : tel est le cas de la molécule O_2 par exemple. C'est une autre méthode de description des liaisons chimiques, la méthode des orbitales moléculaires (OM), qui en fournit une explication.

§ 24. Liaison hydrogène. La liaison hydrogène est une forme particulière de la liaison chimique. On sait que les combinaisons de l'hydrogène avec des non-métaux hautement électronégatifs, tels F, O, N, ont des températures d'ébullition anomalement élevées (en °C) :

H_2O	100	HF	19
H_2S	−60	HCl	−84
H_2Se	−41	HBr	−67
H_2Te	−2	HI	−35

Si la température d'ébullition décroît régulièrement dans la série H_2Te-H_2Se-H_2S, elle s'accroît brusquement quand on passe de H_2S à H_2O. On observe la même situation dans la série des halogénures d'hydrogène. C'est le signe d'une interaction spécifique entre les molécules de H_2O ou celles de HF. Cette interaction doit empêcher le détachement des molécules les unes des autres : diminuer leur volatilité et, par là, élever la température d'ébullition des corps correspondants. Suite à une grande différence d'électronégativité entre les atomes, les liaisons chimiques H—F, H—O, H—N sont très polarisées. L'atome d'hydrogène porte donc une charge effective positive $+\delta$; les atomes F, O et N, porteurs d'un excès de densité électronique, sont chargés négativement. L'interaction coulombienne fait que l'atome d'hydrogène positif d'une molécule est attiré vers l'atome électronégatif d'une autre molécule. Une attraction s'exerce donc entre les molécules (les pointillés représentent les liaisons hydrogène) :

```
           +δ
           H
     -δ' ,' \
O—H'          O—H        +δ  -δ    +δ  -δ    +δ-δ
     \      ,'-δ'        H—F ··· H—F ··· HF
           H
           +δ
```

On donne le nom de *liaison hydrogène* à la liaison formée au moyen d'un atome d'hydrogène faisant partie d'une des deux particules liées (molécules ou ions).

L'énergie de la liaison hydrogène (21 à 29 kJ/mol) est environ 10 fois moins élevée que l'énergie d'une liaison chimique ordinaire. Et pourtant, cette liaison est à l'origine de l'existence à l'état vapeur des molécules dimères $(H_2O)_2$, $(HF)_2$, ainsi que

```
      O—H···O
     /       \\
H—C            C—H  (dimère de l'acide formique)
     \\       /
      O···H—H
```

Il existe aussi des liaisons hydrogène intramoléculaires. Ainsi, dans l'aldéhyde salicylique

il se forme une liaison hydrogène intramoléculaire entre le groupe hydroxyle et l'oxygène carbonylique. L'existence d'une telle liaison se manifeste dans le fait que le point d'ébullition de cet aldéhyde (1,6 °C) est de loin inférieur à celui de son isomère, le *p*-hydroxybenzaldéhyde (116 °C). Un point d'ébullition aussi élevé s'explique, chez ce dernier, par l'existence de chaînes polymères

formées à l'aide de liaisons hydrogène.

Les liaisons hydrogène ont également un grand rôle biologique. En particulier, elles assurent la formation de la double hélice des acides nucléiques, responsable de la transmission d'information dans l'organisme vivant.

§ 25. Description de la liaison chimique dans la méthode des orbitales moléculaires (OM). Les chimistes se servent largement de la méthode des liaisons de valence (LV). Dans cette méthode, une molécule complexe est considérée en tant qu'un assemblage de liaisons dicentriques et diélectroniques isolées. On suppose que les électrons responsables de la liaison chimique sont localisés entre deux atomes. La méthode LV est bien applicable à la plupart des molécules. Mais il y a des molécules auxquelles cette méthode ne peut être appliquée ou bien les résultats qu'elle fournit ne retrouvent pas l'expérience.

Il est établi que dans certains cas, ce ne sont plus les doublets électroniques, mais des électrons isolés qui jouent le rôle déterminant dans la formation de la liaision chimique. L'existence même de l'ion H_2^+ témoigne de la réalité d'une liaison chimique formée par un seul électron. Lorsque cet ion se forme à partir d'un atome d'hydrogène et d'un ion hydrogène, il se dégage une énergie de 255 kJ/mol. L'ion H_2^+ présente donc une liaison chimique assez solide. Si l'on essaie de décrire la liaison de la molécule d'oxygène suivant la méthode LV, on arrivera à la conclusion que, premièrement, cette liaison est double (σ et π) et que, deuxièmement, tous les électrons de la molécule d'oxygène sont appariés : la molécule O_2 serait donc diamagnétique. Or, des résultats expérimentaux montrent que si, d'après son énergie, la liaison dans la molécule d'oxygène est double, la molécule n'est pourtant pas diamagnétique, mais paramagnétique. Elle comporte deux électrons non appariés. La méthode LV est incapable d'expliquer ce fait.

On considère aujourd'hui comme le meilleur procédé de traitement quantomécanique de la liaison chimique la méthode des orbitales moléculaires (OM). Mais elle est beaucoup plus compliquée que la méthode LV et moins évidente que cette dernière.

Selon la méthode OM, tous les électrons d'une molécule se trouvent sur des orbitales moléculaires. Dans cette méthode, on part des fonctions d'onde des électrons isolés. L'orbitale moléculaire (OM) que l'électron occupe dans la molécule est définie par la fonction d'onde ψ correspondante.

Types des orbitales moléculaires. Lorsque l'électron d'un atome se rapprochant d'un autre atome commence à subir l'influence de cet autre atome, le caractère de son mouvement et, donc, sa fonction d'onde varient. On ne connaît pas les fonctions d'onde (orbitales des électrons) de la molécule qui s'est formée.

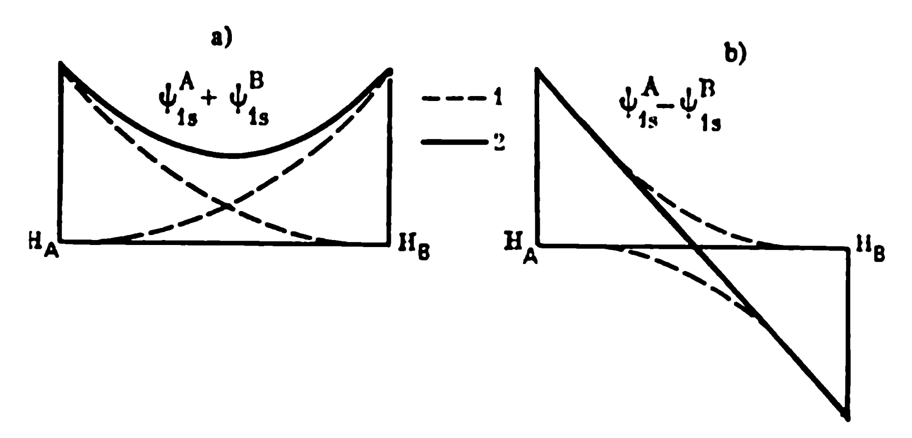


Fig. 25. Recouvrement des fonctions d'onde des atomes d'hydrogène lors de l'addition (*a*) et de la soustracion (*b*) de ces fonctions :
1 — fonction d'onde atomique ; *2* — fonction d'onde moléculaire

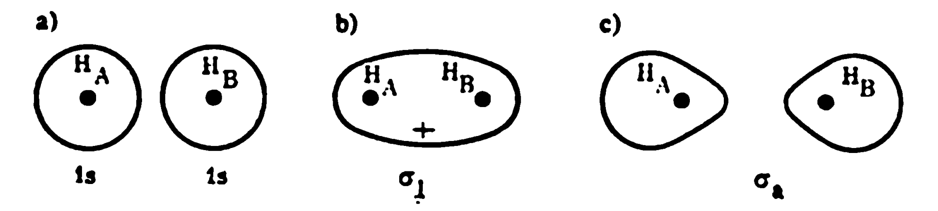


Fig. 26. Formation des orbitales liantes σ_l (*b*) et antiliantes σ_a (*c*) à partir des orbitales atomiques 1*s* (*a*)

Il existe plusieurs procédés de détermination de la forme des orbitales moléculaires en partant des orbitales atomiques connues. Le plus souvent, on les obtient par *combinaison linéaire des orbitales atomiques* (*LCAO* *). Sous sa forme graphique la plus simple, une orbitale moléculaire représentée en tant que combinaison linéaire d'orbitales atomiques s'obtient en additionnant ou en soustrayant les fonctions d'onde que l'on trouve sur la figure 25.

Des OA sont aptes à former des OM lorsque elles ont des énergies voisines et la même symétrie par rapport à l'axe de liaison. Considérons quelques exemples de formation d'orbitales moléculaires. Les fonctions d'onde (orbitales) 1*s* de l'hydrogène peuvent donner deux combinaisons linéaires : soit par addition (fig. 25, *a*), soit par soustraction (fig. 25, *b*). Lorsque les fonctions d'onde s'additionnent, la densité du nuage électronique, proportionnelle à ψ^2, s'accroît dans la zone de recouvrement. Une charge négative excédentaire apparaît alors entre les noyaux atomiques et les attire l'un vers l'autre. Les orbitales atomiques de deux atomes d'hydrogène sont présentées sur la figure 26, *a*.

* Suivant l'expression anglo-saxonne *linear combination of atomic orbitals.* (*N.d.R.*)

L'orbitale moléculaire de la molécule d'hydrogène obtenue par addition des fonctions d'onde des atomes d'hydrogène, est dite *liante* (fig. 26, *b*). Lorsque les fonctions d'onde sont soustraites, la densité du nuage électronique dans la zone internucléaire devient nulle et ce nuage est « expulsé » de la région interatomique. L'orbitale moléculaire qui s'est ainsi formée ne peut lier les atomes (fig. 26, *c*) : elle est *antiliante*.

Les orbitales *s* de l'hydrogène ne formant que des liaisons σ, les OM obtenues reçoivent les désignations σ_l (fig. 26, *b*) et σ_a (fig. 26, *c*). Les OM formées à partir d'orbitales atomiques 1*s* sont désignées par σ_l 1*s* et σ_a 1*s*.

L'énergie potentielle (et totale) des électrons d'une OM liante se trouve inférieure, et celle des électrons d'une OM antiliante supérieure à l'énergie des

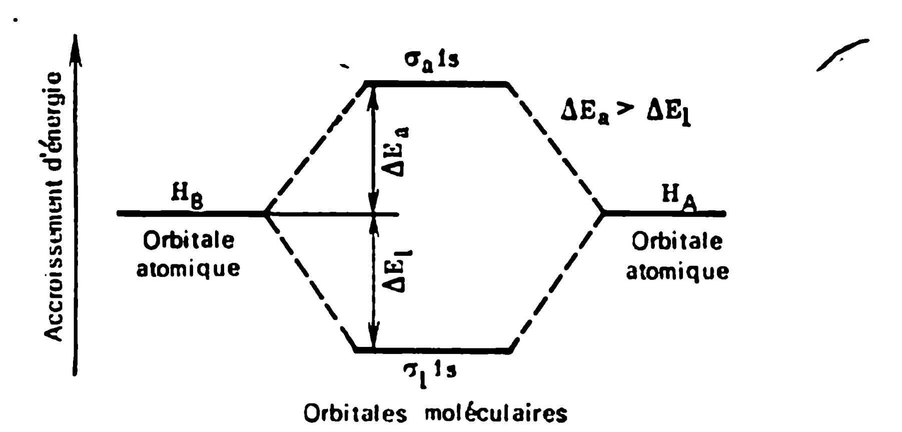


Fig. 27. Variation de l'énergie des orbitales atomiques au cours de la formation des orbitales moléculaires liante et antiliante

électrons des orbitales atomiques (fig. 27) *. L'accroissement de l'énergie des électrons sur les orbitales antiliantes est quelque peu supérieur, en valeur absolue, à la diminution de leur énergie sur les orbitales liantes. L'électron se trouvant sur une orbitale liante assure la liaison entre les atomes en stabilisant la molécule, tandis que l'électron d'une orbitale antiliante déstabilise la molécule en affaiblissant la liaison entre ses atomes.

Des OM se forment également à partir d'orbitales 2*p* de même symétrie. Les orbitales σ liante et antiliante issues des orbitales 2*p* situées sur l'axe des *x* (fig. 28, *a*) sont désignées respectivement par $\sigma_l 2p_x$ et $\sigma_a 2p_x$; les orbitales π liante et antiliante (fig. 28, *b*), par $\pi_l 2p_z$ et $\pi_a 2p_z$. Les orbitales $\pi_l 2p_y$ et $\pi_a 2p_y$ se forment de façon analogue. En haut de la figure 29 on trouvera le diagramme des énergies relatives des orbitales moléculaires issues des orbitales atomiques 2*p*. Les OM peuvent se former à partir d'orbitales de nature différente, mais obligatoirement de la même symétrie par rapport à l'axe de liaison. Les orbitales moléculaires liantes et antiliantes issues d'orbitales *s* et p_x, sont représentées sur la figure 28, *c*. Il découle des figures 27 et 29 que le nombre des OM est égal à celui des OA participant à la formation des liaisons chimiques.

Système d'orbitales moléculaires. Les orbitales atomiques se combinent en un système d'orbitales moléculaires. La figure 27 présente le jeu des OM issues des orbitales 1*s* ; la figure 29, les OM qui se forment à partir des orbitales atomiques 2*s* et 2*p* de la deuxième couche électronique. Il est à noter que l'orbitale $\sigma_l 2s$ et l'orbitale $\sigma_l 2p_x$ sont situées dans un même espace. Suite à la répulsion entre électrons, l'énergie de l'orbitale $\sigma_l 2p_x$ se trouve parfois supérieure à l'énergie des orbitales $\pi_l 2p_y$ et $\pi_l 2p_z$ (fig. 30).

* Dans la méthode OM, les orbitales, moléculaires comme atomiques, sont figurées par des traits. Le nombre des traits correspond au nombre des orbitales.

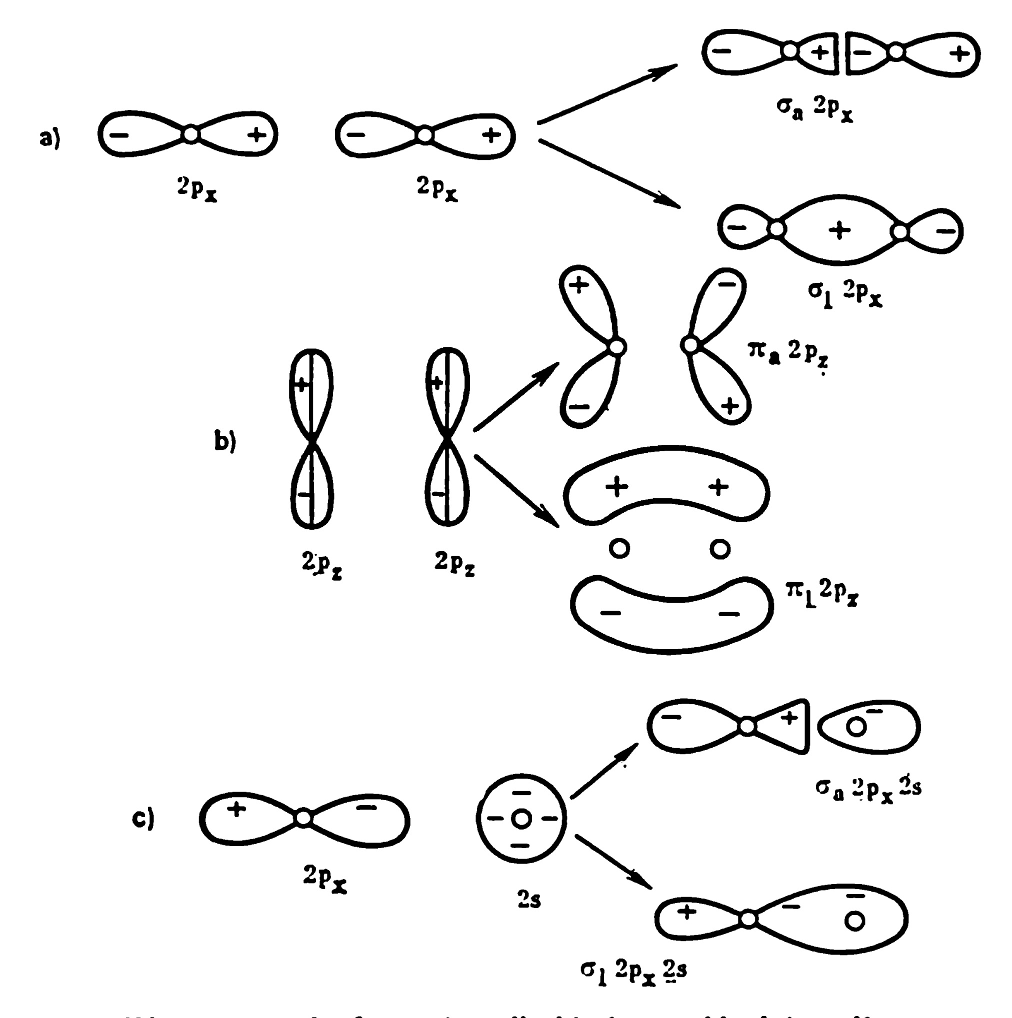


Fig. 28. Différents cas de formation d'orbitales moléculaires liantes et antiliantes :

a — OMσ_a et σ_l à partir d'OA *p* ; *c* — OMπ_a et π_l à partir d'OA *p* ; *b* — OMσ_a et σ_l à partir d'OA *p* et *s*

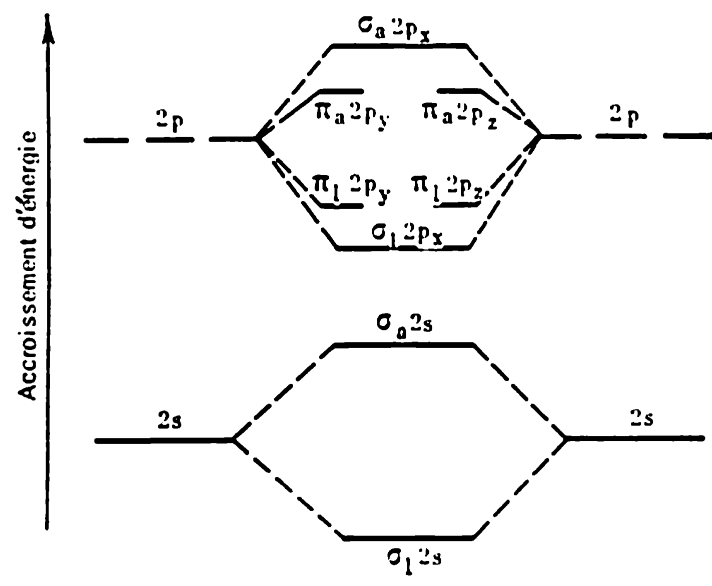


Fig. 29. Schéma des orbitales moléculaires pour les molécules formées par les éléments de la deuxième période

Remplissage des orbitales moléculaires. Les électrons remplissent les orbitales moléculaires dans l'ordre de l'énergie croissante des orbitales. Dans le cas où l'énergie des OM est identique (orbitales π_l ou π_a), le remplissage se produit suivant la règle de Hund de telle manière que le moment de spin de la molécule soit maximal. Chaque OM, ainsi qu'une OA, ne peut contenir plus

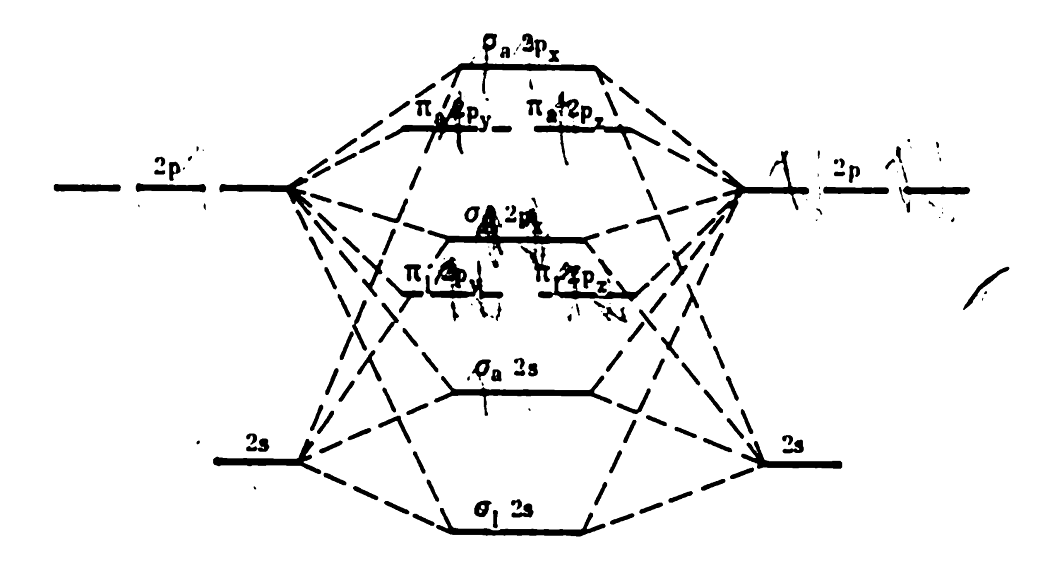


Fig. 30. Schéma des orbitales moléculaires tenant compte de l'interaction des orditales $\sigma_l 2s$ *et* $\sigma_l 2p_x$

de deux électrons. Comme nous l'avons déjà mentionné, les propriétés magnétiques des atomes ou des molécules sont déterminées par la présence ou l'absence d'électrons non appariés: s'il y en a, la molécule est paramagnétique; s'il n'y en a pas, elle est diamagnétique.

Examinons l'ion H_2^+

OA de H | OA de H^+

OM de H_2^+

Sur ce schéma l'unique électron de l'ion est logé sur l'orbitale moléculaire σ_l. Il s'agit d'un composé stable: l'énergie de liaison est égale à 255 kJ/mol, la longueur de liaison à 0,106 nm. L'ion moléculaire H_2^+ est paramagnétique. En admettant que la multiplicité d'une liaison est définie par le nombre de doublets électroniques, la multiplicité de liaison dans H_2^+ est égale à 1/2. Le processus de formation de H_2^+ peut s'écrire comme suit:

$$H[1s^1] + H^+[1s^0] \rightarrow H_2^+[(\sigma_l 1s)^1]$$

Cette notation signifie que l'orbitale moléculaire σ_l, issue d'orbitales atomiques $1s$, renferme un électron.

La molécule d'hydrogène ordinaire

OA de H OA de H
OM de H_2

renferme déjà deux électrons de spins opposés sur l'orbitale $\sigma_l\ 1s$:

$$2H[1s] \rightarrow H_2[(\sigma_l 1s)^2]$$

L'énergie de liaison dans H_2 (435 kJ/mol) est plus grande que dans H_2^+. D'autre part, cette première liaison est plus courte (0,074 nm). C'est une liaison simple et la molécule H_2 est diamagnétique.

L'ion moléculaire He_2^+

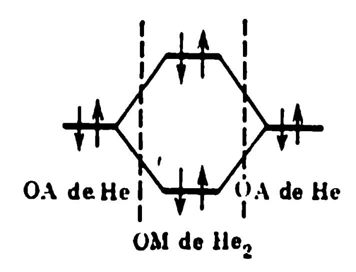
$$He(1s^2] + He^+[1s^1] \rightarrow He_2^+[(\sigma_l 1s)^2(\sigma_a 1s)^1]$$

possède déjà un électron sur l'orbitale $\sigma_a 1s$:

OA de He OA de He^+
OM de He_2^+

L'énergie de liaison dans He_2^+ (238 kJ/mol) est moins élevée que dans H_2, alors que la longueur de liaison (0,108 nm) est plus importante. La multiplicité de cette liaison est égale à 1/2 (demi-différence entre les nombres des électrons sur les orbitales liantes et antiliantes).

La molécule hypothétique He_2



aurait deux électrons sur l'orbitale $\sigma_l 1s$ et deux électrons sur l'orbitale $\sigma_a 1s$. Comme un électron sur une orbitale antiliante annule l'effet liant d'un électron sur une orbitale liante, la molécule He_2 ne peut exister. La méthode LV conduit à la même conclusion.

Le *Tableau* 10 montre l'ordre de remplissage des orbitales moléculaires pour les molécules des éléments de la deuxième période. Il découle des schémas présentés que les molécules B_2 et O_2 sont paramagnétiques et que la molécule Be_2 ne peut exister.

Tableau 10

Ordre de remplissage des orbitales moléculaires

	Li_2	$(Be)_2$	B_2	N_2	O_2	(Ne_2)	CO	NO	NO^+
$\sigma_a\ 2p_x$	—	—	—	—	—	↑↓	—	—	—
$\pi_a\ 2p_y$, $\pi_a\ 2p_z$	— —	— —	— —	— —	↑ ↑	↑↓ ↑↓	— —	↑ —	— —
$\sigma_l\ 2p_x$	—	—	—	↑↓	↑↓	↑↓	↑↓	↑↓	↑↓
$\pi_l\ 2p_y$, $\pi_l\ 2p_z$	— —	— —	↑ ↑	↑↓ ↑↓	↑↓ ↑↓	↑↓ ↑↓	↑↓ ↑↓	↑↓ ↑↓	↑↓ ↑↓
$\sigma_a\ 2s$	—	↑↓	↑↓	↑↓	↑↓	↑↓	↑↓	↑↓	↑↓
$\sigma_l\ 2s$	↑↓	↑↓	↑↓	↑↓	↑↓	↑↓	↑↓	↑↓	↑↓
Multiplicité de liaison	1	0	1	3	2	0	3	$2\frac{1}{2}$	3
Energie de liaison, kJ/mol	105		288	941	566		1070	677	1045

La formation des molécules à partir des atomes des éléments de la deuxième période peut être écrite de la façon suivante (K étant les couches électroniques internes) :

Li_2 : $2Li[K2s^1] \rightarrow Li_2[KK(\sigma_l 2s)^2]$

Be_2 : $2Be[K2s^2] \rightarrow Be_2[KK(\sigma_l 2s)^2(\sigma_a 2s)^2]$

B_2 : $2B[K2s^22p^1] \rightarrow B_2[KK(\sigma_l 2s)^2(\sigma_a 2s)^2(\pi_l 2p_y)^1(\pi_l 2p_z)^1]$

C_2 : $2C[K2s^22p^2] \rightarrow C_2[KK(\sigma_l 2s)^2(\sigma_a 2s)^2(\pi_l 2p)^4]$

N_2 : $2N[K2s^22p^3] \rightarrow N_2[KK(\sigma_l 2s)^2(\sigma_a 2s)^2(\pi_l 2p)^4(\sigma_l 2p_x)^2]$

O_2 : $2O[K2s^22p^4] \rightarrow O_2[KK(\sigma_l 2s)^2(\sigma_a 2s)^2(\pi_l 2p)^4(\sigma_l 2p_x)^2(\pi_a 2p_y)^1(\pi_a 2p_z)^1]$

F_2 : $2F[K2s^22p^5] \rightarrow F_2[KK(\sigma_l 2s)^2(\sigma_a 2s)^2(\pi_l 2p)^4(\sigma_l 2p_x)^2(\pi_a 2p)^4]$

(Ne_2) : $2Ne[K2s2p^6] \rightarrow Ne_2[KK(\sigma_l 2s)^2(\sigma_a 2s)^2(\pi_l 2p)^4(\sigma_l 2p_x)^2(\pi_a 2p)^4(\sigma 2p_x)^2$

Propriétés physiques des molécules et méthode OM. La réalité des orbitales moléculaires liantes et antiliantes est confirmée par les propriétés physiques des molécules. La méthode OM prédit que les potentiels d'ionisation moléculaires doivent être supérieurs aux potentiels d'ionisation atomiques lorsque, au cours de la formation d'une molécule, les électrons se logent sur des orbitales liantes. Les potentiels moléculaires seront inférieurs aux potentiels atomiques si les électrons occupent des orbitales antiliantes. Comme le montre *le Tableau* 11, les potentiels d'ionisation des molécules d'hydrogène et d'azote (orbitales liantes) sont plus élevés que les potentiels d'ionisation des atomes d'hydrogène et d'azote, alors que les potentiels d'ionisation des molécules d'oxygène et de fluor (orbitales antiliantes) sont moins élevés que les potentiels des atomes correspondants. Lorsqu'une molécule s'ionise, sa liaison devient moins solide si l'électron détaché a appartenu à une orbitale liante (H_2 et N_2) et plus solide si l'électron a quitté une orbitale antiliante (O_2 et F_2).

Tableau 11

Potentiels d'ionisation et énergies de dissociation de quelques atomes, molécules et ions

	Atomes					Molécules						
	H	N	O	F	C	H_2	N_2	O_2	F_2	C_2	CO	NO
Potentiel d'ionisation	1310	1390	1310	1670	1080	1485	1500	1170	1523	1150	1351	912

	Ions									Molécules						
	H_2^+	N_2^+	N_2^-	O_2^+	F_2^+	$CO^+ = C^+ + O$	$CO^+ = C + O^+$	$NO^+ = N + O^+$	$NO^+ = N^+ + O$	H_2	N_2	O_2	F_2	C_2	CO	NO
Energie de dissociation	255	830	587	631	304	796	1020	1041	1105	435	940	495	154	—	1069	680

Molécules diatomiques à atomes différents. Les orbitales moléculaires pour les molécules à atomes différents sont construites de façon analogue. à condition que les potentiels d'ionisation des atomes de départ sont suffisamment voisins. On a représenté sur la figure 31 le diagramme de formation des OM et de leur remplissage par électrons pour la molécule CO. Les énergies des orbitales atomi-

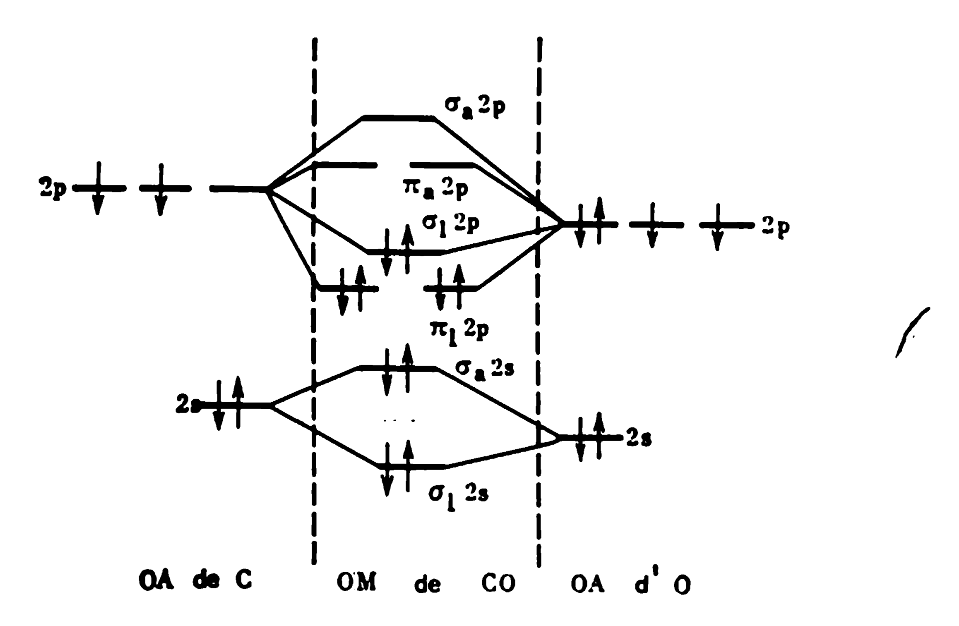


Fig. 31. Diagramme des orbitales moléculaires pour la molécule CO

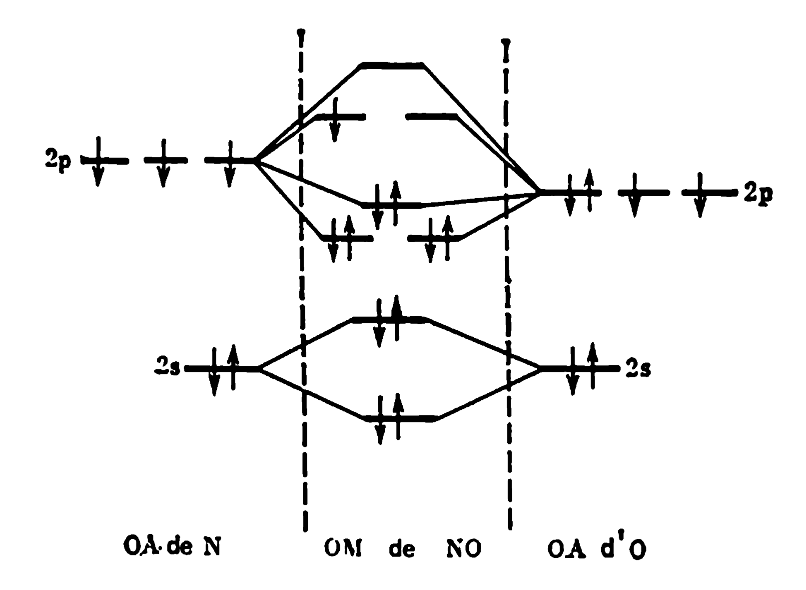


Fig. 32. Diagramme des orbitales moléculaires pour la molécule NO

ques de l'oxygène les situent plus bas que les orbitales correspondantes du carbone. Ces énergies se trouvent plus près du noyau, car l'oxygène possède un potentiel d'ionisation plus élevé que celui du carbone. Les 10 électrons des couches périphériques des atomes de départ remplissent l'orbitale liante $\sigma_l 2s$ et l'orbitale antiliante $\sigma_a 2s$, ainsi que les orbitales liantes $\pi_l 2p$ et $\sigma_l 2p_x$. La molécule CO s'avère isoélectronique par rapport à la molécule N_2. L'énergie de

liaison des atomes dans la molécule CO (1105 kJ/mol) est même plus élevée que dans la molécule d'azote (940 kJ/mol). La liaison C—O est longue de 0,113 nm.

La molécule NO (fig. 32) $N[K2s^22p^3] + O[K2s^22p^4] = NO[KK(\sigma_l 2s)^2 (\sigma_a 2s)^2 (\pi_l 2p)^4 (\sigma_l 2p_x)^2 (\pi_a 2p)^1]$ possède déjà un électron sur une orbitale antiliante. L'énergie de liaison dans NO (680 kJ/mol) est donc moins importante que celle dans N_2 ou CO. Lorsqu'un électron quitte la molécule NO (ionisation en NO^+), l'énergie de liaisons augmente jusqu'à 1050-1080 kJ/mol.

Examinons la formation des orbitales moléculaires dans la molécule de fluorure d'hydrogène HF (fig. 33). Le potentiel d'ionisation du fluor (17,4 eV, soit 1670 kJ/mol) étant supérieur à celui de l'hydrogène (13,6 eV, soit

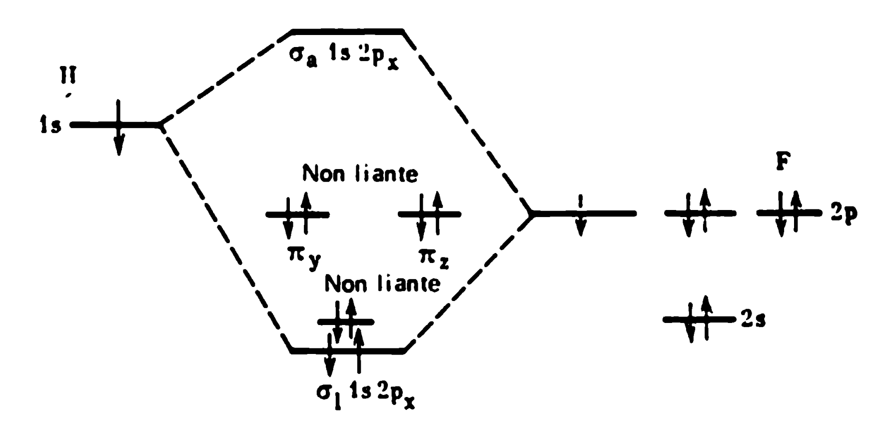


Fig. 33. Diagramme des orbitales moléculaires pour la molécule HF

1310 kJ/mol), les orbitales $2p$ du fluor possèdent une moindre énergie que l'orbitale $1s$ de l'hydrogène. Suite à la différence considérable de leurs énergies, l'orbitale $1s$ de l'atome d'hydrogène et l'orbitale $2s$ de l'atome de fluor n'entrent pas en interaction. Ainsi, l'orbitale $2s$ du fluor devient, sans subir aucune modification, OM dans HF. Les orbitales de ce type sont dites *non liantes*. Les orbitales $2p_y$ et $2p_z$ du fluor ne peuvent non plus interagir avec l'orbitale $1s$ de l'hydrogène suite à leur symétrie différente par rapport à l'axe de liaison. Elles deviennent également des orbitales moléculaires non liantes. Une OM liante et une OM antiliante se forment à partir de l'orbitale $1s$ de l'hydrogène et de l'orbitale $2p_x$ du fluor. Les atomes d'hydrogène et du fluor sont joints par une liaison à 2 électrons, d'une énergie de 560 kJ/mol.

§ **26. Interaction entre molécules.** Plus haut (§§ 18, 19), nous avons parlé des liaisons responsables de la formation de molécules à partir d'atomes. Or, une interaction existe également entre les molécules. Cette interaction est à l'origine de la condensation des gaz et de leur transformation en corps liquides et solides. Van der Waals fut le premier à donner une formulation (en 1871) aux forces d'interaction des molécules. On les appelle aujourd'hui *forces de Van der Waals*. On distingue parmi elles les *forces d'orientation*, *d'induction* et *de dispersion*.

Les molécules polaires, suite à l'interaction électrostatique des extrémités opposées des dipôles, s'orientent dans l'espace de telle sorte que l'extrémité négative du dipôle d'une molécule fasse face à l'extrémité positive d'une autre molécule (fig. 34, *a*). L'énergie de

cette interaction est déterminée par l'attraction électrostatique des deux dipôles. Plus le dipôle est grand, plus l'attraction intermoléculaire est élevée.

Une molécule polaire peut faire croître la polarité des molécules voisines. En d'autres termes, le dipôle d'une molécule provoque l'accroissement du dipôle d'une autre molécule, et une molécule non polaire peut devenir polaire (fig. 34, *b*). Le moment dipolaire qui

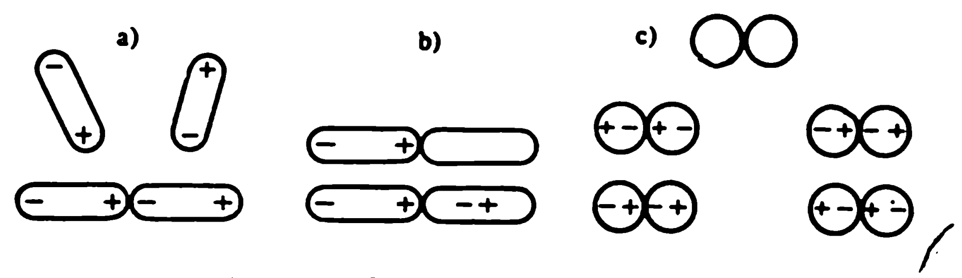


Fig. 34. Forces d'interaction entre molécules:
a — d'orientation ; *b* — d'induction ; *c* — de dispersion

résulte de la polarisation par une autre molécule ou un ion est appelé *moment dipolaire induit*, le phénomène portant le nom *d'induction.* De cette manière, l'interaction d'induction se superpose toujours à l'interaction d'orientation.

On n'observe aucune interaction d'orientation ou d'induction chez les molécules non polaires (H_2, N_2) ou chez les atomes des gaz rares. Or, on sait que l'hydrogène, l'azote et les gaz rares se liquéfient. Pour expliquer ces faits, London introduisit en 1930 la notion de *forces intermoléculaires de dispersion.* Ces forces agissent entre tous les types d'atomes et de molécules, indépendamment de leur structure. Elles sont provoquées par les moments dipolaires instantanés qui surgissent de façon concertée dans un grand groupe d'atomes (fig. 34, *c*). L'orientation de ces dipôles peut varier à chaque instant donné, mais leur apparition concertée assure des forces d'interaction faibles qui conduisent à la formation de corps liquides et solides.

§ 27. **Liaison métallique.** Les structures cristallines des métaux ont pour trait caractéristique le déplacement libre de leurs électrons dans tout le volume du métal. L'opacité, l'éclat « métallique » et une bonne conductivité électrique des métaux sont le résultat de ce déplacement libre des électrons. Lorsque des atomes métalliques se lient entre eux (liaison métallique), leurs électrons se trouvent appartenir à tous les atomes du cristal : ils ne sont plus sur leurs orbitales atomiques, mais sur des orbitales « moléculaires ».

La *liaison métallique* est une liaison où les électrons de chaque atome isolé appartiennent à tous les atomes qui sont en contact. Cela assure un meilleur recouvrement des nuages électroniques en

comparaison du recouvrement électronique dans les molécules ne comportant que deux atomes.

Lors de la formation d'une liaison métallique, N atomes fournissent N orbitales « moléculaires ». Si la différence d'énergie entre « la plus basse » et « la plus haute » orbitale est égale à ΔE (plusieurs volts), la différence énergétique entre deux orbitales voisines sera donnée par $\Delta E/N$ (N étant de l'ordre du nombre d'Avogadro : $6{,}02 \cdot 10^{23}$). On voit que cette différence est très petite (près de 10^{-23} V) et que les électrons n'éprouvent aucune difficulté à passer d'une orbitale « moléculaire » sur une autre, ce qui leur permet de se déplacer dans le volume du métal.

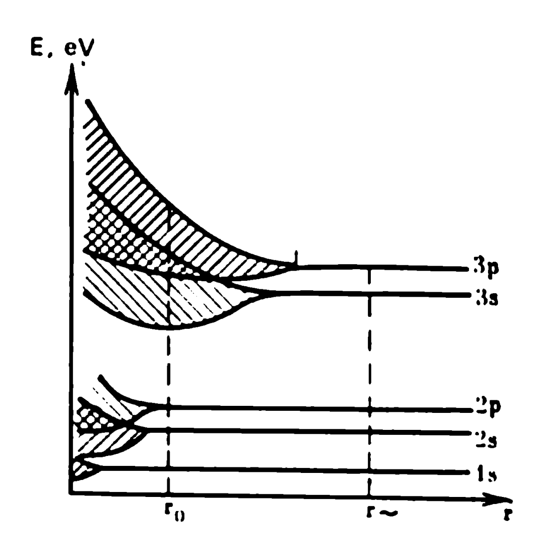


Fig. 35. Formation et recouvrement des bandes énergétiques dans le cristal de sodium en fonction de la distance interatomique

A la place de l'unique niveau électronique de l'atome, le métal condensé dispose de toute une zone (bande) d'énergie constituée par les orbitales « moléculaires » très rapprochées.

Lorsque le nombre des atomes en interaction est suffisamment grand, on y trouve des orbitales électroniques dont l'énergie se rapproche de celle des orbitales électroniques des atomes isolés. Cela veut dire que certains atomes du métal (atomes non ionisés) n'ont pas mis en commun leur électron.

Les diverses approches théoriques de l'étude des solides ont pour principe fondamental l'idée de *bande électronique d'énergie*. De même que dans l'atome isolé il y a des niveaux d'énergie permis et interdits où les électrons se logent, le cristal met à la disposition des électrons des bandes permises ou interdites par énergie.

La scission en bandes des niveaux électroniques d'énergie se produit lorsque les atomes isolés se rapprochent pour former un cristal. Avec la variation de la distance il apparaît des bandes d'énergie qui correspondent à tel ou tel type d'orbitales. Outre cela, à une distance déterminée ces bandes commencent à se recouvrir. L'apparition et le recouvrement des bandes énergétiques en fonction de la distance interatomique sont schématisés sur la figure 35 pour le cristal de sodium. Au fur et à mesure que les atomes se rapprochent, les niveaux électroniques discrets commencent à se transformer en bandes énergétiques. Le processus débute par les orbitales périphériques, les plus éloignées du noyau. Les atomes se rapprochant encore plus, on voit se recouvrir les bandes énergétiques voisines. La valeur

de r_0 caractérise la distance interatomique dans le cristal de sodium complètement formé. Notons que les niveaux énergétiques internes $1s$, $2s$, $2p$ ne se scindent en bandes qu'à des distances inférieures à r_0.

La théorie des bandes d'énergie fournit une explication concrète de certaines propriétés des métaux, telles que leur conductivité calorifique et électrique. C'est la liberté relative de déplacement, dont jouissent les électrons dans le cristal, qui détermine ces propriétés des métaux. Ainsi, l'électron soumis à une force qui correspond à la tension appliquée commence à se mouvoir et son énergie cinétique augmente. Cela permet à l'électron de passer à un niveau énergétique plus élevé. Comme la différence d'énergie entre niveaux est très faible, le mouvement de l'électron commence déjà à une intensité très basse du champ électrique.

L'atome de sodium a la configuration électronique Na $1s^22s^22p^63s^1$. Posons qu'un cristal correspond à une mole de sodium. Dans ce cas, la bande électronique formée par les électrons $3s$ renferme N niveaux et N électrons. N niveaux peuvent contenir au maximum $2N$ électrons. La bande $3s$ n'est donc remplie qu'à moitié. Par conséquent, en champ électrique les électrons se déplaceront sans problèmes en occupant les niveaux vacants de la même bande $3s$; même si cette zone ne présentait aucun recouvrement avec la bande $3p$, le sodium serait un bon conducteur d'électricité. Il l'est à plus forte raison en présence de ce recouvrement.

Indiquons pour conclure que dans les métaux la bande où se trouvent les électrons de valence n'est normalement remplie qu'en partie ou bien se recouvre avec la zone vacante la plus voisine. Parfois, comme dans le sodium, les deux versions coexistent.

§ 28. **Semiconducteurs et isolants.** On sait que chaque atome de silicium est tétraédriquement entouré par ses voisins. Sa structure cristalline rappelle celle du diamant. Tout atome de silicium est lié à d'autres atomes de silicium par quatre liaisons équivalentes. Les liaisons chimiques sont réalisées à l'aide d'orbitales hybrides du type sp^3.

A la différence des métaux, la scission en bandes des niveaux électroniques d'énergie dans le cristal de silicium présente une particularité (fig. 36). Au cours de la formation du réseau cristallin à partir d'atomes, à une certaine distance r' ($r' > r_0$) il se produit une hybridation d'orbitales selon le type sp^3, ce qui donne l'unique bande de valence hybridée sp^3. Dans une mole de silicium cette zone peut contenir au maximum $8N$ électrons. Tous ces électrons participent à la formation de liaisons chimiques entre les atomes voisins.

Une autre particularité de la structure en bandes du silicium consiste en ce que la zone $4s$, vacante, ne se recouvre pas avec la bande de valence lorsque les distances interatomiques $r = r_0$, mais en est séparée par une zone d'énergies interdites (bande interdite) ΔE. Les

électrons qui se trouvent dans la bande de valence ne peuvent participer à la conduction électrique, car ils sont tous engagés dans la formation de liaisons chimiques. Pour conférer au silicium une conduction électrique, il faut faire passer ses électrons dans la zone $4s$, en les dotant d'une énergie au moins égale à ΔE. Dans le cas considéré, la zone $4s$ est ce qu'on appelle *bande de conduction*. La zone comprise entre la limite supérieure de la bande de valence et la limite inférieure de la bande de conduction est dite *bande interdite*.

La bande interdite est la plus importante caractéristique d'un corps cristallin. Suivant la largeur de cette bande, tous les corps cristallins sont divisés en *métaux*, *semiconducteurs* et *isolants*. Dans les métaux, la largeur de la bande interdite est nulle. Si elle est élevée

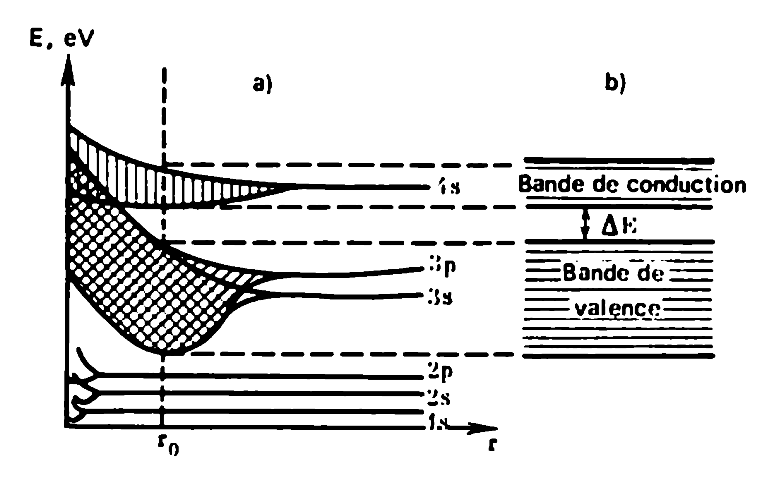


Fig. 36. Formation des bandes d'énergie dans le silicium (*a*) et structure en bandes du silicium (*b*)

(plus de 4 eV), un tel corps est dit *isolant*: ici on n'arrive pas à faire passer l'électron dans la bande de conduction ni en chauffant le corps ni en le plaçant dans un champ électrique. Les corps qui ont une bande interdite valant entre 0,1 et 4,0 eV sont *semiconducteurs*. Leur conductivité électrique est faible à la température ordinaire. Ils se comportent en isolants à des températures proches de 0 K. Une température élevée confère à une partie des électrons une énergie qui leur permet de franchir la bande interdite et la conductivité électrique s'accroît. Il y a ici une différence de principe entre métaux et semiconducteurs: si, chez les métaux, la conductivité décroît avec l'augmentation de la température, elle croît avec la température chez les semiconducteurs.

En 1819, Dulong et Petit découvrent la règle suivante:

La chaleur atomique de la plupart des corps simples, à l'état solide, est comprise entre 20 et 30 J/(mol·°C) [en moyenne près de 25 J/(mol·°C)].

La *chaleur atomique* est le produit de la chaleur spécifique d'un corps simple (à l'état solide) par la masse atomique de l'élément correspondant. Cette grandeur étant plus ou moins constante, il devient possible, en mesurant la chaleur spécifique, de calculer de façon approchée la masse atomique. L'avantage de ce procédé de détermination des masses atomiques consiste en ce qu'il est applicable aux solides.

Il est à noter que cette règle est valable aussi bien pour les métaux qui ont des électrons libres que pour les non-métaux qui n'en ont pas. On en tire la conclusion que la chaleur spécifique de beaucoup de corps simples ne dépend pas de la présence d'électrons libres. Or, cette conclusion contredit la théorie. Il ne reste alors qu'à faire l'hypothèse que le nombre d'électrons contribuant à la chaleur spécifique est de loin inférieur à celui des électrons de valence. Cette hypothèse paraît probable, mais demande une explication.

Si l'on se réfère à la théorie cinétique classique, à zéro absolu tous les électrons d'un métal doivent occuper le plus bas niveau d'énergie ou, autrement dit, avoir une énergie égale à zéro. D'autre part, selon la théorie des orbitales « moléculaires » appliquée aux métaux, même à zéro absolu seuls deux électrons pourront occuper l'orbitale d'énergie minimale. Les autres électrons devront se placer sur des orbitales ayant une énergie plus élevée. L'énergie de ces électrons sera donc toujours supérieure à zéro. Lorsque la température monte, les électrons occupant les orbitales supérieures peuvent, en acquérant de l'énergie, passer sur les orbitales suivantes d'énergie plus élevée. Les électrons placés sur les orbitales situées plus bas ne peuvent (jusqu'à une certaine limite) acquérir de l'énergie, car toutes les orbitales supérieures voisines sont complètes. Ainsi, seuls les électrons qui se trouvent sur les plus hauts niveaux de la zone d'orbitales « moléculaires » peuvent s'approprier de l'énergie. Cela ne constitue qu'une partie insignifiante du nombre total des électrons de valence. La contribution à la chaleur spécifique totale ne sera donc fournie que par une faible quantité d'électrons, pratiquement la même pour les divers corps simples, métaux ou non-métaux.

CHAPITRE III

RÉACTIONS D'OXYDORÉDUCTION

§ 29. Traits caractéristiques des réactions d'oxydoréduction. Initialement, on appela oxydation tous les processus où il y avait addition de l'oxygène (comme le rouillage des métaux à l'air). On donnait le nom de réduction aux processus de détachement de l'oxygène combiné à un métal

$$CuO + H_2 \xrightarrow{t} Cu + H_2O$$

Mais, au fur et à mesure que des faits s'accumulaient, les notions d'oxydation et de réduction devenaient plus générales. Le terme d'oxydation embrassa, en plus de l'addition de l'oxygène, le détachement de l'hydrogène par, exemple:

$$2H_2S + O_2 = 2S + 2H_2O$$

De même, on rangea parmi les processus de réduction ceux où il y avait addition de l'hydrogène, telle la réaction de l'hydrogène sur la vapeur de soufre avec formation de sulfure d'hydrogène:

$$H_2 + S = H_2S$$

Par la suite, on rattacha aux phénomènes d'oxydation et de réduction des réactions où n'intervenaient ni oxygène ni hydrogène, la combustion de l'aluminium dans le brome par exemple:

$$2Al + 3Br_2 = 2AlBr_3$$

Encore plus tard, on classa dans la catégorie des réactions d'oxydation celles qui se produisent en solution aqueuse et s'accompagnent d'élévation du degré d'oxydation des éléments. Ainsi, en faisant passer du chlore à travers une solution de chlorure de fer (II), on assiste à la réaction

$$2FeCl_2 + Cl_2 = 2FeCl_3$$

où le degré d'oxydation du fer passe de +2 à +3. La transformation inverse de $FeCl_3$ en $FeCl_2$ reçut le nom de réduction.

Le développement de la théorie de la structure atomique créait la base d'une interprétation scientifique des plus diverses réactions

d'oxydation et de réduction avec ou sans participation d'oxygène et d'hydrogène. Aujourd'hui, parmi les réactions chimiques les plus diverses, on dégage deux types de réactions qui diffèrent l'un de l'autre d'une façon essentielle. On rattache au premier type les réactions au cours desquelles le degré d'oxydation des éléments combinés ne varie pas. La formation de nouvelles molécules ne se produit, dans ces réactions, que par regroupement d'atomes ou d'ions. Parmi ces réactions on trouve:

a) une grande quantité de réactions d'échange du type

$$AB + CD = AD + BC$$

$$(BaCl_2 + K_2SO_4 = BaSO_4 + 2KCl \text{ par exemple})$$

b) certaines réactions d'addition

$$CaO + H_2O = Ca(OH)_2$$

c) certaines réactions de décomposition

$$CaCO_3 = CaO + CO_2$$

Il est facile de voir qu'au cours de ces réactions les éléments ne changent pas de degré d'oxydation.

Il en est tout autrement dans les réactions du second type où le degré d'oxydation des atomes ou des ions subit des variations. Soit la réaction

$$Zn + 2HCl = ZnCl_2 + H_2$$

On y voit participer les atomes de zinc, les ions hydrogène et chlore, le degré d'oxydation du zinc passant, au cours de cette réaction, de 0 à + 2 et celui des ions hydrogène de + 1 à 0.

On appelle *réaction d'oxydoréduction* (*réaction rédox*) une réaction qui a pour résultat un changement du degré d'oxydation des éléments qui y interviennent.

Le processus au cours duquel des électrons sont cédés et le degré d'oxydation augmente, est dit *oxydation*.

Le corps comprenant un élément apte à céder ses électrons est appelé *réducteur*. En cédant ses électrons, le réducteur s'oxyde.

On appelle *réduction* le processus de fixation d'électrons avec diminution du degré d'oxydation.

On appelera donc *oxydant* le corps qui comprend un élément apte à fixer des électrons. En fixant des électrons, l'oxydant se réduit.

Les atomes métalliques dont le niveau énergétique périphérique est pauvre en électrons (1 à 3), ont tendance à en céder au cours d'une réaction chimique (oxydation), alors que les non-métaux (4 à 7 électrons sur le niveau extérieur) en fixent volontiers en se réduisant. Par conséquent, les atomes des métaux sont réducteurs (ils s'oxydent

en cédant des électrons) et les atomes des non-métaux sont oxydants (ils fixent des électrons en se réduisant)*.

Voici quelques exemples de réactions d'oxydoréduction.

1° Combustion du magnésium à l'air (ou dans l'oxygène):

$$2\overset{0}{\mathrm{Mg}} + \overset{0}{\mathrm{O}_2} = 2\overset{+2}{\mathrm{Mg}}\overset{-2}{\mathrm{O}}$$

L'atome de magnésium cède deux électrons à l'atome d'oxygène. Ce dernier passe du degré 0 à —2 et le magnésium passe du degré 0 à + 2. Ainsi, le magnésium s'oxyde et l'oxygène se réduit. Le magnésium est un réducteur et l'oxygène, un oxydant.

2° Combustion du cuivre dans le chlore:

$$\overset{0}{\mathrm{Cu}} + \overset{0}{\mathrm{Cl}_2} = \overset{+2}{\mathrm{Cu}}\overset{-1}{\mathrm{Cl}_2}$$

L'atome de cuivre cède deux électrons à la molécule diatomique de chlore. Le degré d'oxydation du chlore passe de 0 à —1, celui du cuivre de 0 à + 2. Le chlore, oxydant, se réduit. Le cuivre, réducteur, s'oxyde.

3° Oxydation du chlorure de fer (II) en solution aqueuse par le chlore:

$$2\overset{+2}{\mathrm{Fe}}\overset{-1}{\mathrm{Cl}_2} + \overset{0}{\mathrm{Cl}_2} = 2\overset{+3}{\mathrm{Fe}}\overset{-1}{\mathrm{Cl}_3}$$

L'ion fer à double charge cède un électron à l'atome de chlore en passant du degré + 2 à + 3, alors que le chlore passe du degré 0 à —1. Le chlorure ferreux qui se comporte en réducteur s'oxyde en chlorure ferrique $\mathrm{FeCl_3}$. Le chlore qui se comporte ici en oxydant, se réduit.

On peut juger de l'aptitude d'un métal (ou de son ion hydraté) à s'oxyder (se réduire) en milieu aqueux au cours d'une réaction chimique en trouvant sa place dans la série de tensions.

§ **30. Série de tensions.** Lorsqu'on plonge une plaque métallique dans l'eau (ou dans la solution d'un sel du métal considéré), des ions métalliques se détachent de la surface de la plaque sous l'action des molécules polaires d'eau. Il reste alors à la surface du métal une certaine quantité d'électrons excédentaires. Les ions métalliques hydratés (entourés de molécules d'eau) demeurent à proximité de la surface de la plaque métallique. C'est ainsi que se crée la couche bipolaire (la double couche). La différence de potentiel qui existe dans ce cas entre le métal et la solution est appelée *potentiel d'électrode* du métal (fig. 37). Suivant la nature chimique du métal (structure atomique, susceptibilité à l'hydratation des ions), il envoie dans la solution telle ou telle quantité d'ions, et le nombre d'électrons demeurant à la surface métallique varie en conséquence. Ainsi, chez le

* Des atomes non métalliques peuvent aussi servir de réducteurs: on en reparlera plus loin.

cuivre, le mercure, l'argent, l'or et quelques autres métaux cette faculté d'envoyer des ions en solution n'est que très faiblement accusée.

La valeur du potentiel d'électrode caractérise quantitativement l'aptitude d'un métal à céder ses électrons, c'est-à-dire ses propriétés

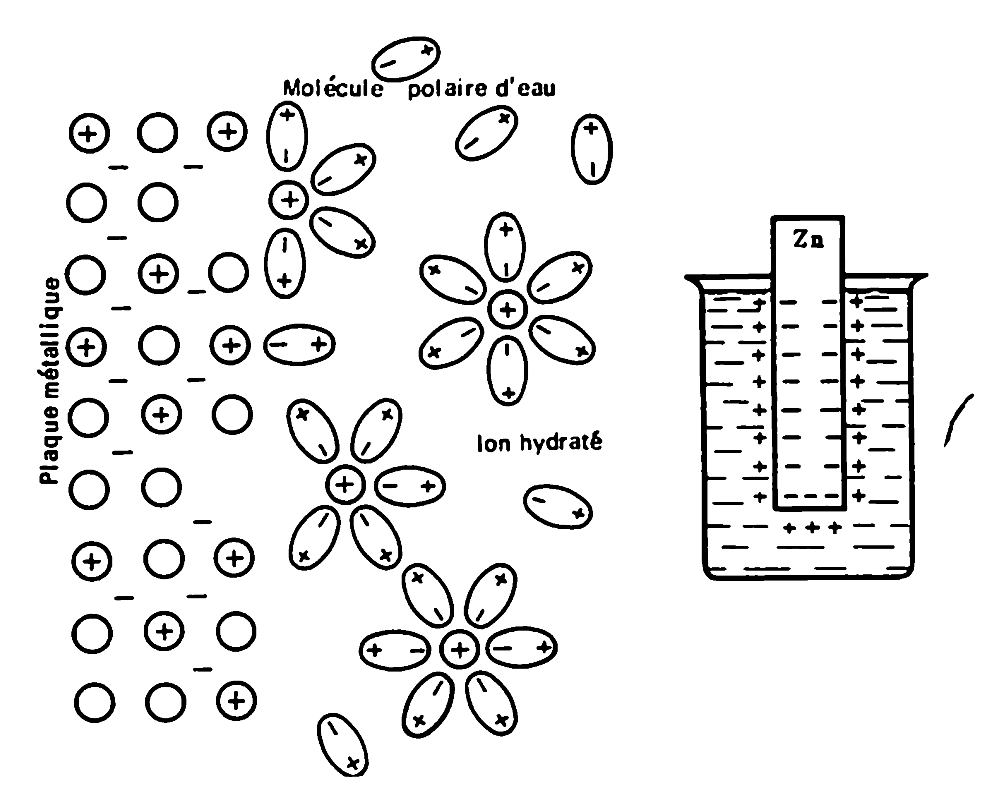


Fig. 37. Apparition d'une différence de potentiel entre le métal et la solution

réductrices. Des réactions d'oxydoréduction sont à la base de l'action des piles galvaniques. Connaissant les potentiels d'électrode des métaux, on fabrique des piles galvaniques à force électromotrice préfixée.

Ordinairement, on détermine les potentiels d'électrode relatifs, car il n'existe aucune méthode de mesure directe des potentiels d'électrode des métaux. Cette détermination consiste à mesurer la force électromotrice d'une pile galvanique constituée par une électrode de référence à l'hydrogène, dont le potentiel est pris égal à zéro, et par une électrode en métal testé. L'électrode de référence est une plaque de platine revêtue d'une couche de platine finement divisé et saturé en hydrogène sous une pression de 0,1 MPa. Cette plaque est plongée dans une solution normale d'acide sulfurique. La plaque de platine saturée en hydrogène se comporte comme une électrode d'hydrogène. Près de la surface de cette électrode, un équilibre s'installe entre les molécules d'hydrogène, ses atomes et ses ions:

$$H_2 \rightleftarrows 2H \rightleftarrows 2H^+ + 2e$$

La différence de potentiel entre le métal plongé dans la solution de son sel, dont la concentration en ions métalliques est égale à 1 mol/l, et l'électrode de référence à l'hydrogène est le *potentiel normal d'électrode*, désigné par $E°$. La figure 38 présente le schéma de l'installation servant à déterminer le potentiel d'électrode du cuivre. On mesure à l'aide d'un voltmètre la force électromotrice de l'élément, égale dans le cas considéré à 0,34 V. Ainsi, le potentiel normal du cuivre par rapport à l'électrode de référence vaut 0,34 V. Par convention on considère que le potentiel d'électrode a le même signe que la

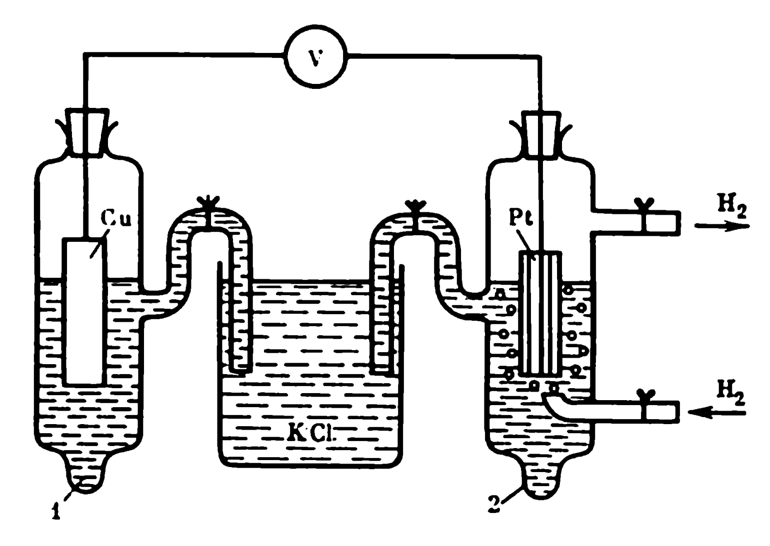


Fig. 38. Installation servant à déterminer le potentiel normal du cuivre : *1* — solution d'un sel cuivrique ; *2* — solution 1 N de H_2SO_4

charge de l'électrode correspondante par rapport à l'électrode de référence à l'hydrogène. Les électrodes, chargées positivement par rapport à l'électrode à l'hydrogène, présentent donc un potentiel positif. Dans le schéma examiné, les ions cuivre passent de la solution sur l'électrode de cuivre. Par conséquent, le cuivre a un potentiel positif. Le *Tableau* 12 rassemble des potentiels normaux d'électrode relatifs aux solutions aqueuses.

Comme en témoigne le *Tableau 12*, l'aptitude des atomes à céder des électrons (oxydation) diminue et leur aptitude à en fixer (réduction) s'accroît parallèlement à l'augmentation de la valeur algébrique des potentiels normaux E. Ainsi, les atomes de fer (E = — 0,441 V) s'oxydent moins aisément que ceux de zinc (E = — 0,763 V), alors que les ions cuivre (E = 0,34 V) sont beaucoup plus faciles à réduire que les ions plomb (E = — 0,126). Les données présentées, relatives aux potentiels d'électrode d'atomes et d'ions, permettent de prévoir la possibilité d'une réaction d'oxydoréduction entre deux corps quelconques.

En se servant des potentiels normaux d'électrode, il faut tenir compte des remarques suivantes.

Tableau 12

Potentiels normaux d'électrode à 25 °C

Electrode	Processus d'électrode	Potentiel, V
	Métaux	
Zi^+/Zi	$Zi^+ + e \rightleftharpoons Zi$	−3,02
K^+/K	$K^+ + e \rightleftharpoons K$	−2,92
Ca^{2+}/Ca	$Ca^{2+} + 2e \rightleftharpoons Ca$	−2,84
Na^+/Na	$Na^+ + e \rightleftharpoons Na$	−2,71
Mg^{2+}/Mg	$Mg^{2+} + 2e \rightleftharpoons Mg$	−2,38
Al^{3+}/Al	$Al^{3+} + 3e \rightleftharpoons Al$	−1,66
Mn^{2+}/Mn	$Mn^{2+} + 2e \rightleftharpoons Mn$	−1,05
Zn^{2+}/Zn	$Zn^{2+} + 2e \rightleftharpoons Zn$	−0,763
Cr^{3+}/Cr	$Cr^{3+} + 3e \rightleftharpoons Cr$	−0,74
Fe^{2+}/Fe	$Fe^{2+} + 2e \rightleftharpoons Fe$	−0,441
Co^{2+}/Co	$Co^{2+} + 2e \rightleftharpoons Co$	−0,277
Ni^{2+}/Ni	$Ni^{2+} + 2e \rightleftharpoons Ni$	−0,23
Sn^{2+}/Sn	$Sn^{2+} + 2e \rightleftharpoons Sn$	−0,136
Pb^{2+}/Pb	$Pb^{2+} + 2e \rightleftharpoons Pb$	−0,126
Fe^{3+}/Fe	$Fe^{3+} + 3e \rightleftharpoons Fe$	−0,036
$2H^+/H_2$	$H^+ + e \rightleftharpoons \frac{1}{2} H_2$	0,000
Cu^{2+}/Cu	$Cu^{2+} + 2e \rightleftharpoons Cu$	0,34
Hg^{2+}/Hg	$Hg^{2+} + 2e \rightleftharpoons Hg$	0,70
Hg^+/Hg	$Hg^+ + e \rightleftharpoons Hg$	0,798
Ag^+/Ag	$Ag^+ + e \rightleftharpoons Ag$	0,799
Pt^{2+}/Pt	$Pt^{2+} + 2e \rightleftharpoons Pt$	1,20
Au^{3+}/Au	$Au^{3+} + 3e \rightleftharpoons Au$	1,50
Au^+/Au	$Au^+ + e \rightleftharpoons Au$	1,70
Fe^{3+}/Fe^{2+}	$Fe^{3+} + e \rightleftharpoons Fe^{2+}$	0,77
	Non-métaux	
Te/Te^{2-}	$Te + 2e \rightleftharpoons Te^{2-}$	−1,14
Se/Se^{2-}	$Se + 2e \rightleftharpoons Se^{2-}$	−0,78
S/S^{2-}	$S + 2e \rightleftharpoons S^2$	−0,51
$I_2/2I^-$	$\frac{1}{2} I_2 + e \rightleftharpoons I^-$	0,536
$Br_2/2Br^-$	$\frac{1}{2} Br_2 + e \rightleftharpoons Br^-$	1,06
$Cl_2/2Cl^-$	$\frac{1}{2} Cl_2 + e \rightleftharpoons Cl^-$	1,358
$F_2/2F^-$	$\frac{1}{2} F_2 + e \rightleftharpoons F^-$	2,85
MnO_4^-/Mn^{2+}	$MnO_4^- + 8H^+ + 5e^- \rightleftharpoons Mn^{2+} + 4H_2O$	1,52

1° Un métal qui se trouve dans le *Tableau 12* au-dessus de l'hydrogène, le déplacera lors d'une réaction de ses solutions aqueuses si la concentration de ces dernières en ions hydrogène est égale à 1 mol/l.

2° Les ions métalliques situés au-dessous de l'hydrogène dans le *Tableau 12*, se réduisent (fixent des électrons) lors d'une réaction sur l'hydrogène.

3° Le *Tableau 12* peut servir à prévoir le sens des réactions d'oxydoréduction entre tels ou tels éléments ou leurs ions. Une expérience nous permettra d'illustrer cette possibilité (fig. 39). Le bécher *1* contient une solution d'iodure de potassium KI et le bécher *4* une solution de chlorure ferrique $FeCl_3$. Les deux solutions communiquent à travers la jonction liquide *2* (tube en Π rempli de solution de KCl) qui assure la conduction ionique. Les électrodes de platine *5* sont plongées dans les solutions. Si l'on ferme le circuit en y branchant un voltmètre sensible *3*, ce dernier indiquera la présence de courant électrique. Les électrons se déplacent de la solution d'iodure de potassium vers la solution de chlorure ferrique, c'est-à-dire des ions iode aux ions fer (oxydant). L'apparition du courant électrique dans cet élément galvanique est donc le résultat de deux demi-réactions: il y a oxydation dans le récipient *1*

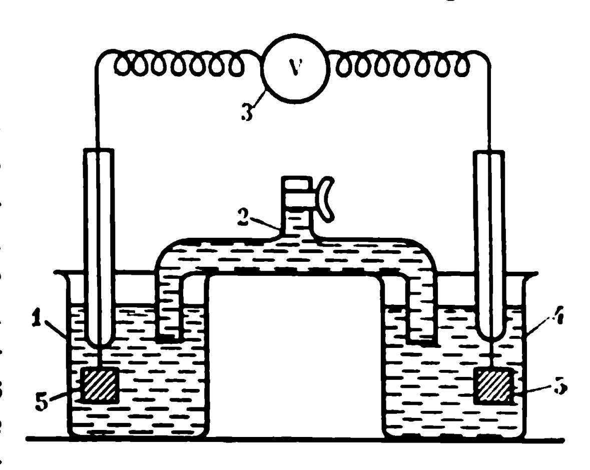


Fig. 39. Appareil illustrant l'apparition de courant électrique au cours d'une réaction d'oxydoréduction :

1, 4 — respectivement solutions de KI et de $FeCl_3$; *2* — jonction liquide ; *3* — voltmètre ; *5* — électrode de platine

$$2I^- - 2e = I_2$$

et réduction dans le récipient *4*

$$Fe^{3+} + e = Fe^{2+}$$

Les deux processus étant simultanés, on obtiendra l'équation ionique de la réaction après avoir multiplié par 2 les deux membres de la dernière équation (afin d'égaler les nombres des électrons cédés et fixés) et en additionnant les équations ci-dessus:

$$2I^- + 2Fe^{3+} = I_2 + 2Fe^{2+}$$

L'équation moléculaire de cette réaction aura la forme

$$2KI + 2FeCl_3 = I_2 + 2FeCl_2 + 2KCl$$

On peut s'assurer de la présence d'iode dans le récipient *1* en y ajoutant une goutte d'empois d'amidon (coloration bleue). La pré-

sence d'ions Fe^{2+} est révélée à l'aide du ferricyanure de potassium (précipité bleu).

On pouvait prévoir la possibilité de cette réaction rédox en considérant les valeurs des potentiels d'électrode Fe^{3+}/Fe^{2+} (0,77 V) et $I_2/2I^-$ (0,536 V).

§ 31. **Variation des propriétés oxydoréductrices des éléments en fonction de leur structure atomique.** L'aptitude des éléments chimiques à fixer ou à céder des électrons est liée à la structure des atomes et à leur situation dans la classification périodique des éléments.

1° Dans les réactions chimiques, les atomes des métaux ne peuvent que céder des électrons et servir de réducteurs. Les métaux alcalins et alcalinoterreux sont les réducteurs les plus actifs (v. *Tableau 12*).

2° Les atomes des non-métaux (le fluor excepté) peuvent se présenter soit en oxydants, soit en réducteurs, suivant les propriétés des corps avec lesquels ils entrent en interaction. Ainsi, le soufre joue le rôle d'oxydant en réagissant sur le fer

$$\overset{0}{Fe} + \overset{0}{S} = \overset{+2-2}{FeS}$$

et ce même soufre s'oxyde à l'air

$$\overset{0}{S} + \overset{0}{O_2} = \overset{+4-2}{SO_2}$$

comme un réducteur. Cependant, les non-métaux chimiquement actifs sont surtout oxydants. On les utilise souvent comme tels dans la pratique (oxygène, fluor, chlore).

3° Suivant les propriétés du partenaire, les atomes d'hydrogène sont également tantôt oxydants, tantôt réducteurs. L'hydrogène est réducteur dans la réaction

$$\overset{0}{Cl_2} + \overset{0}{H_2} = \overset{+1-1}{2HCl}$$

car le doublet électronique de la molécule HCl est fortement déplacé vers le noyau de l'atome de chlore. Le chauffage du sodium dans un jet d'hydrogène conduit à l'hydrure de sodium

$$\overset{0}{2Na} + \overset{0}{H_2} = \overset{+1-1}{2NaH}$$

Ici, le doublet de liaison est rapproché du noyau de l'atome d'hydrogène qui y est au degré d'oxydation —1. Dans cette réaction, l'hydrogène se comporte en oxydant. Mais la tendance à céder des électrons est plus caractéristique de l'hydrogène. C'est donc en tant que réducteur que l'hydrogène est utilisé dans les divers procédés chimiques, en laboratoire comme à l'échelle industrielle.

4° Les molécules monoatomiques des gaz rares (He, Ne, Ar) ne manifestent guère des propriétés oxydantes ou réductrices, en accord

avec la structure de leurs atomes (niveau énergétique périphérique rempli à 8 électrons).

5° Les ions métalliques ou non métalliques sont dépourvus de propriétés réductrices lorsqu'ils sont au degré d'oxydation supérieur. Dans les réactions d'oxydoréduction, ces particules ne peuvent se comporter qu'en oxydants en fixant des électrons. Les corps comportant des ions au degré supérieur sont donc souvent utilisés comme oxydants: permanganate de potassium $KMnO_4$, acide nitrique HNO_3, bichromate de potassium $K_2Cr_2O_7$ et autres.

6° Les ions positifs aux degrés intermédiaires peuvent être soit réducteurs, soit oxydants suivant les propriétés du partenaire:

$$2\overset{+2}{Fe}Cl_2 + \overset{0}{Cl_2} = 2\overset{+3\,-1}{FeCl_3} \quad (Fe^{2+} \text{ réducteur})$$

$$\overset{+2}{Fe}O + \overset{+2}{C}O = \overset{0}{Fe} + \overset{+4}{C}O_2 \quad (Fe^{2+} \text{ oxydant})$$

7° Les corps qui comportent des anions non métalliques (Cl^-, Br^-, S^{2-}, I^- par exemple) ne peuvent être que des réducteurs.

Dans chaque période, le pouvoir réducteur des éléments décroît et le pouvoir oxydant s'amplifie dans l'ordre croissant des numéros atomiques. Ainsi, dans la deuxième période, le lithium est uniquement un réducteur et le fluor uniquement un oxydant. C'est le résultat du remplissage progressif par électrons du niveau énergétique extérieur (l'atome de lithium ne possède qu'un seul électron, alors que l'atome de fluor en a sept des huit possibles sur ce niveau).

Dans les limites de chaque sous-groupe principal, l'accroissement du numéro atomique s'accompagne de l'amplification du pouvoir réducteur, alors que le pouvoir oxydant s'estompe. Si, dans le sous-groupe principal du groupe VI, l'oxygène est un oxydant fort, le tellure est, par contre, un oxydant bien faible et il y a des réactions où il se comporte en réducteur. Les combinaisons chimiques de ces éléments présentent des caractères analogues. La valeur du rayon atomique est une des raisons qui expliquent ces variations.

§ 32. Principaux oxydants et réducteurs. Types des réactions d'oxydoréduction. Parmi les oxydants forts de large emploi pratique on trouve les halogènes (F_2, Cl_2, Br_2, I_2), l'oxyde de manganèse $\overset{+4}{Mn}O_2$, le permanganate de potassium $K\overset{+7}{Mn}O_4$, l'oxyde de chrome (l'anhydride chromique) $\overset{+6}{Cr}O_3$, le chromate de potassium $K_2\overset{+6}{Cr}O_4$, le dichromate de potassium $K_2\overset{+6}{Cr_2}O_7$, l'acide nitrique $H\overset{+5}{N}O_3$ et ses sels, l'oxygène O_2, l'ozone O_3, le peroxyde d'hydrogène $H_2\overset{-1}{O_2}$, l'acide sulfurique concentré $H_2\overset{+6}{S}O_4$, l'oxyde de cuivre $\overset{+2}{Cu}O$, l'oxyde d'argent $\overset{+1}{Ag_2}O$,

l'oxyde de plomb $\overset{+4}{Pb}O_2$, hypochlorites (par exemple, $Na\overset{+4}{Cl}O$) et autres combinaisons.

Les métaux alcalins et alcalinoterreux sont de très forts réducteurs. Parmi autres réducteurs citons hydrogène, carbone, oxyde de carbone $\overset{+2}{C}O$, sulfure d'hydrogène $H_2\overset{-2}{S}$, oxyde de soufre $\overset{+4}{S}O_2$, acide sulfureux $H_2\overset{+4}{S}O_3$ et ses sels, halogénures d'hydrogène (à l'exception du fluorure d'hydrogène), chlorure d'étain $\overset{+2}{Sn}Cl_2$, sulfate de fer $FeSO_4$.

On distingue trois types des réactions d'oxydoréduction: intermoléculaires, intramoléculaires et réactions de dismutation.

Les *réactions intermoléculaires* sont celles où les molécules (atomes, ions) des éléments faisant partie d'un corps (appelé oxydant) agissent sur les molécules (atomes, ions) d'un autre corps (appelé réducteur):

$$\overset{+4}{Mn}O_2 + 4H\overset{-1}{Cl} = \overset{+2}{Mn}Cl_2 + \overset{0}{Cl_2} + 2H_2O$$

Dans les *réactions intramoléculaires*, les éléments d'un même corps changent de degré d'oxydation de telle sorte que l'un des éléments s'oxyde et que l'autre se réduit. Telles sont, par exemple, les réactions de décomposition du sel de Berthollet et de l'oxyde de mercure (II):

$$2K\overset{+5}{Cl}\overset{-2}{O_3} = 2K\overset{-1}{Cl} + 3\overset{0}{O_2}$$

$$2\overset{+2}{Hg}\overset{-2}{O} = 2\overset{0}{Hg} + \overset{0}{O_2}$$

Dans les *réactions de dismutation*, les atomes d'un même corps réagissent les uns sur les autres de façon que les uns cèdent des électrons (s'oxydent) et que les autres fixent des électrons (se réduisent). C'est, par exemple, la dissolution du chlore dans l'eau:

$$\overset{0}{Cl_2} + H_2O = H\overset{+1}{Cl}O + H\overset{-1}{Cl}$$

ou

$$\overset{0}{Cl} + \overset{0}{Cl} + H_2O = H\overset{+1}{Cl}O + H\overset{-1}{Cl}$$

§ 33. **Equations d'oxydoréduction.** Toutes les réactions chimiques se déroulent en conformité avec la loi de la conservation de la masse et de l'énergie. Au cours d'une réaction d'oxydoréduction, la somme des charges électriques des corps de départ doit égaler la somme des charges des produits de la réaction, bien qu'il y ait variation des degrés d'oxydations d'éléments isolés entrant dans la composition des espèces réagissantes. L'équation globale d'une réaction d'oxydoréduction peut être obtenue à l'aide soit de la méthode de bilan électronique, soit de celle de demi-réactions.

Dans la *méthode de bilan électronique*, on compare les degrés d'oxydation des atomes dans les corps de départ et les produits. L'oxydant doit avoir fixé autant d'électrons que le réducteur en a cédé. Les exemples qui suivent illustrent l'application de cette méthode.

Lorsqu'on réunit les solutions d'iodure de potassium et de chlorure de fer (III), une réaction se produit:

$$K\underline{I} + \underline{Fe}Cl_3 \rightarrow \underline{I}_2 + \underline{Fe}Cl_2 + KCl$$

Les éléments soulignés ont changé de degré d'oxydation au cours de la réaction. Cette dernière se compose de deux processus: oxydation des ions iode et réduction des ions fer (III). Nous exprimerons le passage des électrons des ions iode aux ions fer tripositifs par les équations électroniques:

$$\begin{array}{l|ll} 1 & 2I^- - 2e = I_2 & \text{(oxydation)} \\ 2 & Fe^{3+} + 1e = Fe^{2+} & \text{(réduction)} \end{array}$$

On se sert de coefficients (à gauche des équations écrites) afin de mettre en équilibre les nombres d'électrons cédés par les ions iode et fixés par les ions fer. Comme la molécule d'iode se forme après avoir cédé deux électrons et que l'ion fer tripositif ne fixe qu'un électron, on a mis à gauche les coefficients 1 et 2. Cela veut dire que deux ions iode sont oxydés par deux ions fer. Maintenant, on peut établir l'équation complète de la réaction

$$2KI + 2FeCl_3 = I_2 + 2FeCl_2 + 2KCl$$

L'oxygène oxyde l'aluminium suivant le schéma

$$Al + O_2 \rightarrow Al_2O_3$$

En écrivant l'oxydation de l'aluminium et la réduction de l'oxygène sous forme d'équations électroniques, on a:

$$\begin{array}{l|ll} 4 & Al - 3e = Al^{3+} & \text{(oxydation)} \\ 3 & O_2 + 4e = 2O^{2-} & \text{(réduction)} \end{array}$$

On a mis les coefficients 4 et 3 pour rendre égaux les nombres des électrons cédés par l'aluminium et fixés par les molécules d'oxygène. Ainsi, quatre atomes d'aluminium interagissent avec trois molécules d'oxygène. L'équation définitive de la réaction d'oxydation de l'aluminium s'écrit donc:

$$4Al + 3O_2 = 2Al_2O_3$$

Dans la *méthode de demi-réactions* (*électrono-ionique*), appliquée aux réactions d'oxydoréduction en solution aqueuse, les coefficients sont trouvés à l'aide d'équations électrono-ioniques. Dans ces dernières, à la différence des équations électroniques, on écrit les ions qui existent réellement en solution.

Examinons la réaction d'oxydoréduction qui a lieu lorsqu'on fait passer du sulfure d'hydrogène à travers une solution de permangana-

te de potassium additionnée d'acide sulfurique. Dans ce cas, la coloration cramoisie disparaît et la solution se trouble, suite à la formation de soufre libre. La première demi-réaction a pour schéma:

$$H_2S = S + 2H^+ + 2e \qquad (1)$$

Ici, le sulfure d'hydrogène sert de réducteur, car il s'oxyde en cédant deux électrons.

Parallèlement au dégagement du soufre, la solution de permanganate de potassium se décolore, car l'ion MnO_4^-, cramoisi, se transforme en ion Mn^{2+} qui est presque incolore (rose en concentrations élevées). C'est la seconde demi-réaction

$$MnO_4^- + 8H^+ + 5e = Mn^{2+} + 4H_2O \qquad (2)$$

Les équations (1) et (2) expriment donc les demi-réactions sous la forme ionique. On voit que l'ion permanganate MnO_4^- y fixe cinq électrons, alors que la molécule de sulfure d'hydrogène n'en cède que deux. Il est donc nécessaire, avant d'établir l'équation globale de la réaction par addition de ces deux équations, d'égaler les nombres des électrons cédés et acceptés:

$$\begin{array}{r|l} 5 & H_2S - 2e = S + 2H^+ \\ 2 & MnO_4^- + 8H^+ + 5e = Mn^{2+} + 4H_2O \\ \hline \end{array}$$

$$5H_2S + 2MnO_4^- + 16H^+ = 5S + 10H^+ + 2Mn^{2+} + 8H_2O$$

Après avoir soustrait $10H^+$ des deux membres de cette équation, on obtient l'équation iono-moléculaire:

$$5H_2S + 2MnO_4^- + 6H^+ = 5S + 2Mn^{2+} + 8H_2O$$

Pour passer maintenant à l'équation moléculaire, il faut écrire à côté de chaque anion le cation correspondant et à côté de chaque cation l'anion qui manque:

$$5H_2S + 2KMnO_4 + 3H_2SO_4 = 5S + K_2SO_4 + 2MnSO_4 + 8H_2O$$

La méthode de bilan électronique est également applicable à l'établissement de l'équation de cette réaction d'oxydoréduction. Ecrivons le schéma de la réaction

$$H_2\overset{-2}{S} + K\overset{+7}{Mn}O_4 + H_2SO_4 \rightarrow \overset{0}{S} + K_2SO_4 + \overset{+2}{Mn}SO_4 + H_2O$$

Puis on établit les équations électroniques en tenant compte des variations des degrés d'oxydation et du bilan des électrons cédés et fixés:

$$\begin{array}{r|ll} 5 & S^{2-} - 2e = \overset{0}{S} & \text{(oxydation)} \\ 2 & Mn^{7+} + 5e = Mn^{2+} & \text{(réduction)} \end{array}$$

L'équation globale de la réaction s'écrit:

$$5H_2S + 2KMnO_4 + 3H_2SO_4 = 5S + 2MnSO_4 + K_2SO_4 + 8H_2O$$

Une réaction d'oxydoréduction intéressante a lieu lors de la dissolution du cuivre dans l'acide nitrique dilué. En établissant l'équation globale de cette réaction, nous nous servirons d'abord de la méthode de bilan électronique:

$$\overset{0}{Cu} + H\overset{+5}{N}O_3 \rightarrow \overset{+2}{Cu}(NO_3)_2 + \overset{+2}{N}O + H_2O$$

Les équations électroniques montrent les variations des degrés d'oxydation du cuivre et de l'azote:

$$\begin{array}{l|ll} 3 & Cu - 2e = Cu^{2+} & \text{(oxydation)} \\ 2 & N^{5+} + 3e = N^{2+} & \text{(réduction)} \\ \hline \end{array}$$

$$3Cu + 2N^{5+} = 3Cu^{2+} + 2N^{2+}$$

Dans une équation moléculaire d'oxydoréduction, il est plus aisé de placer les coefficients en commençant par le second membre.

$$3Cu + HNO_3 \rightarrow 3Cu(NO_3)_2 + 2NO + H_2O$$

On voit que sur huit atomes d'azote deux seulement se réduisent, alors que les six autres restent au degré +5 et participent à la formation du sel. L'équation globale de la réaction est donc de la forme

$$3Cu + 8HNO_3 = 3Cu(NO_3)_2 + 2NO + 4H_2O$$

Maintenant, nous procéderons à l'établissement de l'équation globale de cette même réaction à l'aide de la méthode de demi-réactions. Les molécules (atomes) de cuivre se transforment en ions Cu^{2+} qui colorent la solution en bleu:

$$Cu - 2e = Cu^{2+} \quad \text{(oxydation)}$$
$$NO_3^- + 4H^+ + 3e = NO + 2H_2O \quad \text{(réduction)}$$

Egalons le nombre des électrons cédés et acceptés

$$\begin{array}{l|l} 3 & Cu - 2e = Cu^{2+} \\ 2 & NO_3^- + 4H^+ + 3e = NO + 2H_2O \end{array}$$

Finalement, on obtient les équations globales électrono-ionique et moléculaire:

$$3Cu + 2NO_3^- + 8H^+ = 3Cu^{2+} + 2NO + 4H_2O$$
$$3Cu + 8HNO_3 = 3Cu(NO_3)_2 + 2NO + 4H_2O$$

Considérons encore quelques réactions d'oxydoréduction se déroulant en solution aqueuse (en milieu acide, alcalin et neutre) et s'accompagnant d'oxydation et de réduction d'ions. Pour établir leurs équations globales, on se servira de la méthode de demi-réactions.

1° Une solution orange de dichromate de potassium additionnée d'acide sulfurique devient verte avec précipitation d'iode lorsqu'on

y a ajouté une solution d'iodure de potassium :

$$K_2Cr_2O_7 + KI + H_2SO_4 \rightarrow Cr_2(SO_4)_3 + I_2\downarrow + K_2SO_4 + H_2O$$

1ère demi-réaction $Cr_2O_7^{2-} + 14H^+ + 6e = 2Cr^{3+} + 7H_2O$
2e demi-réaction $2I^- - 2e = I_2$

Pour établir une équation d'oxydoréduction entre ions en solution, on met en équilibre le nombre des électrons cédés et fixés avant de faire la somme, terme par terme, des équations des demi-réactions :

$$\begin{array}{c|l} 1 & Cr_2O_7^{2-} + 14H^+ + 6e = 2Cr^{3+} + 7H_2O \\ 3 & 2I^- - 2e = I_2 \\ \hline \end{array}$$

$$Cr_2O_7^{2-} + 14H^+ + 6I^- = 2Cr^{3+} + 3I_2 + 7H_2O$$

Pour passer de cette équation à l'équation moléculaire, on ajoute à chaque anion son cation et à chaque cation son anion :

$$K_2Cr_2O_7 + 7H_2SO_4 + 6KI = Cr_2(SO_4)_3 + 3I_2 + 4K_2SO_4 + 7H_2O$$

2° Une solution alcaline de sulfate de chrome (III) est additionnée de peroxyde d'hydrogène. La solution verte vire au jaune, car les ions chrome (III) deviennent ions chromate.

La réaction suit le schéma :

$$Cr_2(SO_4)_3 + KOH + H_2O_2 \rightarrow K_2CrO_4 + K_2SO_4 + H_2O$$

1ère demi-réaction $2Cr^{3+} + 16OH^- - 6e = 2CrO_4^{2-} + 8H_2O$
2e demi-réaction $H_2O_2 + 2e = 2OH^-$

Après avoir égalé les électrons cédés et acceptés, il vient

$$2Cr^{3+} + 16OH^- - 6e = 2CrO_4^{2-} + 8H_2O$$

$$3H_2O_2 + 6e = 6OH^-$$

On additionne terme par terme les deux équations

$$2Cr^{3+} + 16OH^- + 3H_2O_2 = 2CrO_4^{2-} + 6OH^- + 8H_2O$$
$$2Cr^{3+} + 10OH^- + 3H_2O_2 = 2CrO_4^{2-} + 8H_2O$$

Après avoir écrit à côté de chaque anion le cation qui lui correspond et à côté de chaque cation l'anion correspondant, on a l'équation moléculaire suivante :

$$Cr_2(SO_4)_3 + 10KOH + 3H_2O_2 = 2K_2CrO_4 + 3K_2SO_4 + 8H_2O$$

3° Lorsqu'on ajoute du sulfite de potassium à une solution neutre de permanganate de potassium, la solution perd sa coloration, l'oxyde de manganèse (IV) de couleur brune précipite. La solution a désormais une réaction alcaline :

$$KMnO_4 + K_2SO_3 + H_2O \rightarrow MnO_2\downarrow + K_2SO_4 + KOH$$

1ère demi-réaction $MnO_4^- + 2H_2O + 3e = MnO_2 + 4OH^-$
2e demi-réaction $SO_3^{2-} + H_2O - 2e = SO_4^{2-} + 2H^+$

Après mise en équilibre du nombre des électrons, on a:

$$2MnO_4^- + 4H_2O + 6e = 2MnO_2 + 8OH^-$$
$$3SO_3^{2-} + 3H_2O - 6e = 3SO_4^{2-} + 6H^+$$

En additionnant terme par terme ces deux équations, on obtient l'équation ionique globale:

$$2MnO_4^- + 3SO_3^{2-} + 7H_2O = 2MnO_2 + 3SO_4^{2-} + 6H_2O + 2OH^-$$

Après avoir soustrait $6H_2O$ des deux membres de l'équation, il vient

$$2MnO_4^- + 3SO_3^{2-} + H_2O = 2MnO_2 + 3SO_4^{2-} + 2OH^-$$

L'équation moléculaire de la réaction a la forme

$$2KMnO_4 + 3K_2SO_3 + H_2O = 2MnO_2 + 3K_2SO_4 + 3KOH$$

En partant de ces exemples de calcul des coefficients pour les équations moléculaires globales des réactions d'oxydoréduction, on peut comparer la méthode de bilan électronique et celle de demi-réactions. Dans le premier cas (bilan électronique), on exprime les processus d'oxydoréduction à l'aide d'équations électroniques, ce qui permet une simplification considérable, sans refléter toutefois la situation réelle. La méthode de demi-réactions présente l'avantage de tenir compte des ions réels et de la nature du milieu (acide, alcalin ou neutre) au moyen des équations électrono-ioniques.

Les réactions d'oxydoréduction sont d'un grand intérêt biologique et industriel. Des réactions d'oxydoréduction très complexes se déroulent dans les organismes animaux et végétaux en dégageant l'énergie nécessaire à leur vie. La combustion des divers combustibles, la corrosion des métaux, l'électrolyse, tous ces processus ont pour base des réactions d'oxydoréduction. C'est à l'aide de ces réactions que l'on extrait les métaux de leurs minerais. On s'en sert largement à l'échelle industrielle pour produire nombreux produits de valeur: ammoniac, alcalis, acides nitrique, chlorhydrique, sulfurique, etc. C'est grâce aux réactions d'oxydoréduction que l'énergie chimique se transforme en électrique dans les piles galvaniques et les accumulateurs.

CHAPITRE IV

EFFETS ÉNERGÉTIQUES DES RÉACTIONS CHIMIQUES

§ 34. Notions de la thermochimie. Loi de Hess. L'établissement d'une mesure exprimant la tendance des corps à interagir est un problème extrêmement important.

En 1867, Berthelot énonça un principe selon lequel l'aptitude réactionnelle des réactifs était définie par la chaleur de réaction. Ce critère est très séduisant, car il se prête facilement à une évaluation expérimentale. En outre, il semble très plausible. En effet, plus une réaction dégage de chaleur, plus aisée, semble-t-il, devrait être l'interaction des corps et plus stables les produits formés.

Le principe de Berthelot s'accorde avec le fait que les *corps exothermiques* (qui se forment avec dégagement d'énergie) sont, en règle générale, stables, résistants et peu réactifs. Par contre, les *corps endothermiques* (qui se forment avec absorption d'énergie) sont instables et hautement réactifs. Or, malgré cette vraisemblance et cet attrait du principe de Berthelot, on ne peut l'utiliser comme mesure de l'*aptitude réactionnelle* (*affinité chimique*) des corps. On connaît pas mal de réactions chimiques qui sont soit exothermiques, soit endothermiques suivant les conditions de leur déroulement. Ainsi, à 600 °C l'hydrogène et l'oxygène réagissent avec explosion et en dégageant beaucoup de chaleur, alors qu'à 4000 °C il y a, au contraire, décomposition des vapeurs d'eau en hydrogène et oxygène avec absorption de chaleur.

L'existence de nombreux processus chimiques réversibles et de réactions endothermiques spontanées fait donc voir que l'effet thermique ne peut servir à mesurer l'affinité chimique dans tous les cas.

Cependant, la chaleur de réaction est un indice de grand intérêt pour la chimie et la technologie chimique. Les effets thermiques des processus chimiques sont étudiés par la *thermochimie*.

La *chaleur de réaction Q* est la quantité de chaleur dégagée ou absorbée au cours d'une réaction. L'effet thermique est positif dans les réactions exothermiques et négatif dans les réactions endothermiques. Toutes les réactions chimiques se déroulent soit à pression constante, soit à volume constant. Les premières sont dites *isobares*;

les secondes, *isochores*. Ordinairement, la chaleur de réaction est exprimée en joules et rapportée à une mole de substance. Lorsqu'une réaction chimique est écrite avec indication de l'effet thermique, c'est une *équation thermochimique*. Sous sa forme générale, l'équation thermochimique se présente comme suit:

pour une réaction exothermique $A+B=C+Q$
pour une réaction endothermique $D+L=M-Q$

La chaleur de réaction dépend de l'état d'agrégation des réactifs. Voilà pourquoi, dans les équations thermochimiques, les symboles des réactifs sont habituellement suivis de l'indice de leur état d'agrégation [A (g) pour l'état gazeux, B (s) pour l'état solide et C (l) pour l'état liquide].

Au terme d'une étude large et systématique des réactions chimiques exo et endothermiques, Hess énonça sa loi:

L'effet thermique d'une réaction ne dépend que de l'état initial et de l'état final du système, quelle que soit la voie empruntée par la transition.

En d'autres termes, l'effet thermique de toute réaction est le même, soit que la combinaison finale se forme directement à partir des corps de départ, soit qu'elle résulte d'une série de réactions successives. Illustrons-le par un exemple. La transformation du graphite en dioxyde de carbone peut emprunter les voies suivantes:

$$\begin{array}{ccc} C(s) & \xrightarrow{Q} & CO_2(g) \\ Q_1 \downarrow & & \uparrow Q_2 \\ & CO(g) & \end{array}$$

Toutes les trois réactions sont exothermiques:

$$C(s) + \frac{1}{2}O_2 = CO(g) + Q_1$$

$$CO(g) + \frac{1}{2}O_2 = CO_2(g) + Q_2$$

$$C(s) + O_2 = CO_2(g) + Q$$

Si les conditions d'état des corps initiaux et finals restent les mêmes (même pression et même température au début et à la fin de la réaction), la chaleur dégagée sera identique, soit que le graphite s'oxyde immédiatement en CO_2 soit qu'il se transforme d'abord en CO et puis s'oxyde en CO_2. On peut exprimer cet état des choses par l'équation

$$Q = Q_1 + Q_2$$

Dans le cas des réactions mentionnées, on mesure aisément les chaleurs Q et Q_2. La valeur de Q_1 est difficile à déterminer par voie expérimentale, car la combustion du carbone avec un accès limité

d'oxygène conduit, en règle générale, à un mélange de CO et CO_2. La loi de Hess permet de calculer très facilement la chaleur dégagée par la réaction de combustion du carbone avec formation d'oxyde de carbone: c'est la différence des chaleurs Q et Q_2.

La loi de Hess se vérifie pour tout processus chimique qui s'accompagne d'une variation d'énergie. Outre les chaleurs des réactions chimiques, elle permet de calculer les énergies des liaisons chimiques ou des réseaux cristallins, la chaleur de dissolution, etc. La découverte de la loi de Hess date de l'époque où l'on œuvrait à formuler la loi de la conservation de l'énergie. C'est là que se manifesta pour la première fois la propriété fondamentale de l'énergie interne d'un système d'être une fonction de l'état, c'est-à-dire l'indépendance de l'énergie interne du système de la voie du passage de l'état initial à l'état final.

§ 35. **Energie interne et enthalpie.** Conformément à la loi de la conservation de l'énergie, pour tout processus doit se vérifier l'égalité *

$$Q = (U_2 - U_1) + A = \Delta U + A$$

où Q est la chaleur,

U_2 et U_1 les énergies internes respectivement de l'état final et de l'état initial,

A le travail.

Cela veut dire que la chaleur communiquée à un système (en chimie, c'est un corps ou un ensemble de corps) est utilisée pour changer l'énergie interne et pour effectuer un travail. L'énergie interne est constituée d'énergies diverses: mouvement de translation et mouvement rotatif des molécules, mouvement oscillatoire des atomes à l'intérieur de la molécule, mouvement des électrons dans les atomes. Le travail en question est le travail contre toutes les forces qui agissent sur le système (pression extérieure, tension superficielle, etc.).

Pour une réaction chimique se déroulant à pression constante, le travail est égal au produit de la pression P par la variation de volume

$$A = P(V_2 - V_1)$$

où V_2 et V_1 sont, respectivement, le volume des produits de la réaction et le volume des corps de départ.

Dans ce cas, la chaleur communiquée au système dans le cadre du processus isobare s'exprime comme suit:

$$Q_P = (U_2 - U_1) + P(V_2 - V_1) = (U_2 + PV_2) - (U_1 + PV_1)$$

* Le symbole Δ désigne la différence. Pour les réactions chimiques, cette différence est trouvée en soustrayant les quantités relatives à l'état initial (aux réactifs de départ) des quantités relatives à l'état final (aux produits de la réaction).

Si l'on désigne $U + PV$ par H, cette expression prendra la forme

$$Q_P = H_2 - H_1 = \Delta H$$

La grandeur H est appelée *enthalpie* (des mots grecs *en* dans, et *thalpein* chauffer). C'est une caractéristique importante des corps. Ainsi, la variation de l'enthalpie des produits de la réaction par rapport à l'enthalpie des corps initiaux est numériquement égale à la chaleur absorbée ou dégagée dans un processus isobare.

§ 36. Energie de Gibbs et entropie. Un principe fondamental de la mécanique veut que tout système tende à avoir l'énergie potentielle minimale. Suivant la distance qui le sépare de la surface terrestre, chaque corps peut être caractérisé par sa réserve d'énergie potentielle. Le corps tend spontanément à s'approcher de la Terre, ce qui fait décroître son énergie potentielle. L'énergie potentielle sert donc de mesure pour la tendance des corps vers la Terre. La perte d'énergie potentielle ne dépend pas du trajet du corps, mais uniquement de la hauteur initiale et finale.

Pour les phénomènes chimiques, il existe également une mesure de la force motrice des réactions chimiques. C'est l'*énergie de Gibbs*, dite également *potentiel isobare-isotherme* ou *potentiel isobare* tout court. Dans les processus spontanés, l'énergie de Gibbs diminue également en s'approchant du minimum. La variation d'énergie de Gibbs ne dépend pas de la voie empruntée par la réaction. Sa valeur doit être négative dans les processus spontanés. Par conséquent, l'inégalité $\Delta G < 0$ est une condition *sine qua non* de la possibilité d'une transformation chimique. Lorsque $\Delta G > 0$, on est assuré qu'une telle transformation n'aura pas lieu de façon spontanée, de même qu'il est impossible qu'un corps se déplace de lui-même du bas vers le haut.

La chaleur de réaction, sur laquelle se base le principe de Berthelot, et l'énergie de Gibbs sont liées par la relation

$$\Delta G = \Delta H - T\Delta S$$

où T est la température absolue,
S l'entropie.

L'*entropie* est la mesure quantitative du désordre. Voici quelques exemples qui nous aideront à caractériser cette notion.

La décomposition de la vapeur d'eau à haute température suivant la réaction

$$2H_2O = 2H_2 + O_2$$

conduit à la formation de trois molécules à la place de deux. Le système est devenu plus désordonné: son entropie a augmenté. Ici, ΔS a une valeur positive.

La formation de l'ammoniac à partir de l'hydrogène et de l'azote

$$N_2 + 3H_2 = 2NH_3$$

où quatre molécules de départ ne donnent que deux molécules, s'accompagne d'une diminution de l'entropie ($\Delta S < 0$). Le système est devenu moins désordonné.

Lors d'une réaction chimique, la variation d'enthalpie peut être comprise entre 40 et 400 kJ/mol, alors que l'entropie ne peut varier que de 4-120 J/(mol·K).

Deux facteurs déterminent le sens d'un processus chimique: la variation d'enthalpie et la variation d'entropie. D'une part, tout système tend à augmenter son entropie ; d'autre part, ce même système tend à réduire son enthalpie. Un processus est possible ou non suivant les contributions respectives des composantes enthalpique et entropique à l'énergie de Gibbs.

Considérons la variation d'enthalpie ΔH et son influence sur le signe de ΔG. Il découle de l'équation qui lie ces grandeurs que les réactions s'accompagnant d'un dégagement d'énergie (valeur négative de ΔH) sont probables, alors que les réactions absorbant de l'énergie ($\Delta H > 0$) sont peu probables. Qui plus est, aux températures proches de 0 K (dans ce cas le produit $T\Delta S$ s'approche de zéro) seule la valeur de ΔH détermine le signe et la valeur de ΔG. Par conséquent, la probabilité d'une réaction ne dépend, à très basses températures, que du signe et de la valeur de ΔH : autrement dit, le principe de Berthelot se vérifie dans ces conditions.

Lorsque les températures sont voisines de la normale, le produit $T\Delta S$ reste petit devant ΔH pour la plupart des réactions. C'est donc toujours le signe et la valeur de ΔH qui déterminent le signe et la valeur de ΔG à ces températures peu élevées. En règle générale, les réactions exothermiques sont possibles dans les conditions ordinaires de laboratoire, alors que les réactions endothermiques sont, par contre, peu probables dans ces conditions : elles sont caractérisées par une valeur positive de ΔH et, la contribution de $T\Delta S$ étant peu importante, leur énergie de Gibbs ΔG est également positive.

A des températures élevées ($T > 1000$ K), la valeur absolue de $T\Delta S$ devient supérieure à celle de ΔH et le signe de ΔG dépend désormais du signe de $T\Delta S$. Comme l'échelle Kelvin n'a que des valeurs positives, le signe de ΔG dépend du signe de ΔS. Lorsque la variation d'entropie est positive, le terme $T\Delta S$ dans l'équation $\Delta G = \Delta H - T\Delta S$ devient de plus en plus négatif parallèlement à l'accroissement de la température. Voilà pourquoi, plus la température est élevée, plus une telle réaction est probable (si l'on suppose que ΔH ne varie pas). En réalité, ΔH varie en fonction de la température, mais d'une façon insignifiante. Lorsque ΔS a une valeur inférieure à zéro, le terme $T\Delta S$ devient positif et la réaction moins probable.

Ainsi, les réactions qui conduisent à l'accroissement de l'entropie (celles dont les produits présentent plus de particules — molécules ou atomes — que les réactifs de départ) doivent être probables dans les conditions de très hautes températures.

C'est aussi la raison pour laquelle la molécule d'eau se décompose en hydrogène et oxygène à une température très elévée. La tendance des molécules complexes à se décomposer en molécules simples à hautes températures est un phénomène général. C'est, par exemple, le principe du procédé de craquage du pétrole où, à température élevée, les hydrocarbures lourds se dissocient en hydrocarbures plus légers. A plus de 100 000 K, non seulement les molécules se dissocient en atomes, mais les atomes aussi se désintègrent en noyaux et électrons en formant le plasma.

Il existe des tables des valeurs standards * de l'enthalpie ΔH°_{298}, de l'entropie S°_{298} et de l'énergie de Gibbs G°_{298} pour les corps à l'état normal (à une température de 25 °C et sous une pression de 0,1 MPa). L'énergie de Gibbs y est calculée pour les réactions de combinaison de corps simples, telle la formation de l'ammoniac à partir de l'azote et de l'hydrogène ou bien de l'oxyde de zinc (II) du zinc métallique et de l'oxygène. Ces données de base permettent de déterminer par calcul la possibilité d'une réaction, les chaleurs de réaction, l'énergie de liaison pour les molécules simples, etc.

§ 37. **Conséquences de la loi de Hess.** Dans les calculs thermochimiques, on se sert fréquemment de la notion de *chaleur de formation* ΔH_{form}. Il s'agit de la chaleur qui se dégage lorsque des corps simples ont formé un corps composé. Les chaleurs de formation des corps simples, stables à 25 °C et sous 0,1 MPa, sont prises égales à zéro. La première conséquence de la loi de Hess est liée à la chaleur de formation:

La chaleur de réaction est égale à la somme des chaleurs de formation des produits de la réaction, moins la somme des chaleurs de formation des corps initiaux.

L'équation correspondante s'écrit:

$$\Delta H_{réact} = \Delta H_{form.\ prod} - \Delta H_{form.\ corps\ init}$$

Cette règle offre de grandes possibilités pour le calcul thermochimique, car il y a des tables de référence où figurent les chaleurs de formation de nombreux composés. Supposons, par exemple, qu'on a à calculer l'effet thermique de la réaction de formation de l'alcool méthylique à partir de l'oxygène et de l'oxyde de carbone (II):

$$2H_2(g) + Co(g) = CH_3OH(l) \quad \Delta H_{réact} = ?$$

* On a choisi comme normale (standard) la température égale à 298 K (25 °C).

Dans un ouvrage de référence * on trouve: $\Delta H_{form.\ CH_3OH} = -238$ kJ ; $\Delta H_{form.\ CO} = -110$ kJ. La chaleur de formation de l'hydrogène, corps simple, est nulle. Par conséquent, l'effet thermique de la réaction $\Delta H_{réact} = \Delta H_{form.\ CH_3OH} - \Delta H_{form.\ CO} = -238 + 110 = -128$ kJ. La réaction est donc exothermique.

Souvent, dans les calculs thermochimiques, on se sert des chaleurs de combustion des différents corps, dont les valeurs figurent également dans des tables de référence. On prend pour la chaleur de combustion normale la chaleur dégagée lors de la combustion du corps correspondant dans l'oxygène. Les conditions de la combustion sont choisies de façon à obtenir des produits comme CO_2 (g), H_2O (l), N_2 (g), halogénures d'hydrogène, etc. La deuxième conséquence de la loi de Hess est liée à la chaleur de combustion:

La chaleur de réaction est égale à la somme des chaleurs de combustion des corps initiaux, moins la somme des chaleurs de combustion des produits de la réaction.

$$\Delta H_{réact} = \Delta H_{comb.\ corps\ init} - \Delta H_{comb.\ prod}$$

Ainsi, le calcul de l'effet thermique pour la formation de l'oxalate de méthyle à partir de l'alcool méthylique et de l'acide oxalique se présente comme suit:

$$\begin{matrix} COOH \\ | \\ COOH \end{matrix} (s) + 2CH_3OH\ (l) = \begin{matrix} COOCH_3 \\ | \\ COOCH_3 \end{matrix} (l) + 2H_2O\ (l)$$

Conformément à la règle ci-dessus,

$$\Delta H_{réact} = \Delta H_{comb.\ H_2C_2O_4} + 2\Delta H_{comb.\ CH_3OH} - \Delta H_{comb.\ (COOCH_3)_2}$$

La chaleur de combustion de l'eau est, naturellement, nulle, car l'eau est par définition un produit final de la combustion. On trouve dans les tables de référence: $\Delta H_{comb.\ H_2C_2O_4} = -246$ kJ ; $\Delta H_{comb.\ CH_3OH} = -725$ kJ ; $\Delta H_{comb.\ (COOCH_3)_2} = -1672$ kJ. On a donc: $\Delta H_{réact} = -246 - 2\cdot 725 + 1672 = -24$ kJ.

Il vaut mieux effectuer le calcul des chaleurs de réaction à l'aide des données de référence relatives aux chaleurs de formation. Les valeurs des chaleurs de combustion sont supérieures d'un ordre de grandeur environ à celles des chaleurs de formation. Lorsqu'on fait intervenir dans le calcul les chaleurs de combustion, la chaleur de réaction est obtenue en tant qu'une petite quantité qui représente la différence entre des nombres beaucoup plus importants. La précision du calcul s'en ressent.

Il existe aussi d'autres conséquences de la loi de Hess qui permettent de calculer les chaleurs de dissolution des corps, l'énergie des réseaux cristallins et l'énergie des liaisons chimiques.

---

* Cf. par exemple, Краткий справочник физико-химических величин (Mémento sommaire des grandeurs physico-chimiques). Под ред. К. П. Мищенко и А. А. Равделя Л., Химия, 1974, 200 с.

CHAPITRE V

CINÉTIQUE CHIMIQUE ET ÉQUILIBRE CHIMIQUE

§ 38. Vitesse des réactions chimiques. Loi d'action de masse. Un des paramètres fondamentaux des processus chimiques réalisés dans l'industrie est la vitesse avec laquelle ces processus s'effectuent. On dispose parfois d'un procédé de transformation bien simple que l'on ne peut pourtant appliquer, car le temps nécessaire pour obtenir le produit y est trop important : un tel procédé ne peut être rentable.

La théorie relative aux vitesses des réactions chimiques est appelée *cinétique chimique*. La *vitesse d'une réaction chimique* est la variation des concentrations des espèces réagissantes par unité de temps. Si, à un instant donné, une des espèces a eu la concentration C_0 (en mol/l) * et qu'après un temps t (en s) sa concentration a diminué jusqu'à C_t (en mol/l), c'est que pendant cet intervalle de temps, la réaction s'est déroulée avec une vitesse moyenne v [en mol/ (l·s)] :

$$v = \frac{C_0 - C_t}{t}$$

Il faut savoir que la concentration des corps gazeux varie parallèlement à la pression : à une pression plus élevée correspond un moindre volume etc, donc, une concentration plus haute.

Nombre de facteurs déterminent la vitesse de réactions chimiques : nature des espèces réagissantes ; leurs concentrations ; catalyseurs ; degré de finesse (pour les solides) ; milieu (surtout pour les réactions ce produisant en solution) ; forme du réacteur (pour les réactions en chaîne) ; intensité de la lumière visible ou ultraviolette (pour les réactions photochimiques) ; intensité des rayons gamma (pour les réactions radiochimiques), et ainsi de suite. Les quatre premiers facteurs sont de la plus grande importance : on va donc les examiner de plus près.

---

* Les concentrations des gaz sont proportionnelles à leurs pressions partielles. La vitesse d'une réaction en phase gazeuse peut donc être exprimée par la variation de pressions partielles par unité de temps. On appelle *pression partielle* d'un constituant d'un mélange de gaz la pression que ce constituant exercerait s'il occupait, à la même température, le même volume que le mélange entier.

Nature des espèces réagissantes. Les deux réactions ci-dessous nous permettrons d'illustrer l'influence de la nature des corps en réaction sur la vitesse de réactions chimiques:

$$2NO + O_2 = 2NO_2$$

$$2CO + O_2 = 2CO_2$$

Dans les conditions normales, l'oxyde d'azote (II) réagit avec une grande vitesse sur l'oxygène de l'air en se transformant en dioxyde d'azote de couleur brune. Dans les mêmes conditions, l'oxyde de carbone (II) n'agit pratiquement pas sur l'oxygène. Si l'oxyde de carbone réagissait sur l'oxygène aussi vite que l'oxyde d'azote, l'intoxication « oxycarbonée » serait inexistante.

Concentration des réactifs. Une réaction chimique est le résultat d'une collision entre les molécules, les atomes ou les ions de deux ou plusieurs corps au cours de leur mouvement désordonné. L'interaction n'est possible que dans ce cas-là. Lorsqu'un corps A interagit avec un autre corps B en formant la combinaison AB, la condition nécessaire pour que cette réaction se produise est la rencontre des molécules A et B à un même instant et en un même point de l'espace. La réaction est d'autant plus rapide que ces rencontres sont plus fréquentes dans l'unité de volume de la solution ou du mélange de gaz.

Le nombre de collisions et, par conséquent, la vitesse de réaction sont fonction de la concentration des espèces réagissantes: plus il y a de molécules, plus fréquentes sont leurs collisions. Une formulation générale de l'influence de la concentration sur la vitesse de réaction est fournie par la *loi d'action de masse*, énoncée en 1867 par deux chercheurs norvégiens Guldberg et Waage. Le chimiste russe Békétov avait donné dès 1864 une formulation analogue pour le cas particulier des réactions de déplacement des métaux par l'hydrogène. La loi d'action de masse s'énonce comme suit:

La vitesse d'une réaction chimique est proportionnelle au produit des concentrations des espèces réagissantes.

Pour la réaction

$$A + B = AB$$

la loi d'action de masse s'écrit comme

$$v = k[A][B]$$

k étant le coefficient de proportionnalité ou la constante de vitesse de réaction,

[A] et [B] les concentrations des corps en réaction.

Lorsqu'une réaction fait intervenir plusieurs molécules d'un même corps, dans l'expression de la vitesse de réaction la concentration de ce corps sera élevée à la puissance correspondant à son coefficient

stœchiométrique dans l'équation de la réaction. Ainsi, pour la réaction

$$2A + C = D + M$$

la vitesse est exprimée par

$$v = k\,[A]^2[C]$$

Cette équation devient surtout évidente si l'on écrit la réaction sous la forme

$$A + A + C = D + M$$

Aujourd'hui, on donne souvent à l'équation de la loi d'action de masse le nom de *loi de la vitesse*.

La *constante de vitesse de réaction* a le sens physique de la vitesse de réaction lorsque le produit des concentrations des espèces réagissantes est égal à l'unité. Usuellement, en comparant entre elles des réactions différentes, on a affaire non pas à leurs vitesses absolues, mais aux constantes de vitesse.

Suivant le nombre des molécules intervenant dans la réaction, on distingue les réactions monomoléculaires, bimoléculaires, trimoléculaires, et ainsi de suite. La dissociation de l'iode moléculaire en atomes ($I_2 = 2I$) est une réaction monomoléculaire: l'acte élémentaire ne fait intervenir qu'une seule molécule. L'interaction de l'iode avec l'hydrogène ($I_2 + H_2 = 2HI$) est une réaction bimoléculaire, deux molécules participant à l'acte élémentaire. La probabilité d'une collision simultanée de trois molécules ou plus est très petite: de telles réactions ne se produisent pratiquement jamais. Les réactions dont l'équation comporte plusieurs molécules réagissantes, passent ordinairement par une série de stades successifs bi et monomoléculaires.

Une notion importante de la cinétique chimique est l'*ordre de réaction*. Il est la somme des exposants des concentrations de chaque réactif dans l'expression de la loi de la vitesse. Ainsi, la réaction de dissociation en atomes de l'iode moléculaire est une réaction d'ordre 1, car dans la loi de vitesse de cette réaction $v = k\,[I_2]$, l'exposant de la concentration de l'iode est égal à l'unité. La réaction iode-hydrogène est déjà d'ordre 2 (ordre 1 pour la concentration de l'hydrogène et ordre 1 pour la concentration de l'iode, car $v = k\,[H_2]\,[I_2]$).

Si une réaction bimoléculaire (trimoléculaire) est toujours d'ordre 2 (3), l'inverse n'est vrai que bien rarement. Ainsi, l'interaction $2NO + H_2 = N_2O + H_2O$ est décrite par la loi de vitesse $v = k\,[NO]^2\,[H_2]$ qui montre qu'il s'agit là d'une réaction d'ordre 3. Or, cela ne veut pas dire que c'est une réaction trimoléculaire: elle se produit par des chocs bimoléculaires successifs.

Température. Avec l'accroissement de la température, les chocs moléculaires entre les espèces en réaction deviennent plus fréquents

et la réaction s'accélère. Elle se ralentit, au contraire, si la température baisse. La vitesse d'une réaction chimique se trouve multipliée par 2 à 4 lorsque la température monte de 10 degrés. Elle diminue d'autant si la température baisse de ces mêmes 10 degrés *. Le nombre qui montre de combien de fois a augmenté ou diminué la vitesse d'une réaction chimique, lorsque la température a varié de 10 degrés, est le coefficient de température de cette réaction.

Cet accroissement important de la vitesse avec élévation de température ne peut être expliqué par l'augmentation du nombre global de chocs moléculaires. Selon la théorie cinétique des gaz, la vitesse de mouvement moléculaire est proportionnelle à la racine carrée de la température exprimée en degrés Kelvin. Dans ce cas, une élévation de température de 273 jusqu'à 373 K a pour résultat une vitesse de mouvement moléculaire 1,2 fois plus grande seulement, puisque

$$\frac{v_{373}}{v_{273}} = \frac{\sqrt{373}}{\sqrt{273}} = 1,2.$$

La théorie cinétique des gaz permet de calculer le nombre de chocs entre particules. Ce calcul montre que si chaque choc conduisait à une interaction, toute réaction se déroulerait avec la vitesse d'une explosion. En réalité, une proportion très faible des chocs se terminent par un acte d'interaction, alors que la grande majorité de ces collisions restent stériles: les molécules se heurtent et s'éloignent l'une de l'autre, sans avoir réagi. Voilà pourquoi on a été obligé d'introduire la notion de *chocs efficaces* ou *actifs*. Le nombre de ces chocs à température donnée est proportionnel au nombre total des chocs entre les molécules en réaction. Avec élévation de température, le nombre des chocs actifs augmente beaucoup plus vite que celui des chocs « totaux ». La réaction ne se produit que lorsque les molécules qui entrent en collision possèdent une énergie suffisante pour effectuer l'acte réactionnel élémentaire.

Cet acte ne dure que près de 10^{-12} s. Pour que les molécules aient le temps de réagir, il faut que leurs liaisons chimiques soient « relâchées »: cela n'est possible qu'en présence d'une énergie moléculaire excédentaire. Les molécules qui possèdent ce surplus d'énergie sont dites *activées*. L'activation des molécules peut résulter du chauffage du corps qui accélère le mouvement de translation des molécules, ainsi que le mouvement oscillatoire des atomes et des groupes atomiques à l'intérieur des molécules. Tout cela affaiblit les liai-

* Un nombre immense de réactions chimiques diverses se déroulent dans l'organisme de l'homme et des animaux. Beaucoup de ces réactions s'accélèrent à température élevée. Dans l'organisme atteint d'une maladie (infectieuse par exemple), des réactions sont déclenchées qui contribuent à éliminer la source de la maladie. L'élévation de la température corporelle est donc, ordinairement, une réaction de défense qui aide l'organisme à vaincre le phénomène morbide.

sons intramoléculaires. Ainsi, pour réagir, les molécules doivent franchir une certaine barrière énergétique.

Compte tenu de ce qui vient d'être exposé, nous pouvons représenter la variation de l'énergie du système A + B se transformant en S par la courbe donnée sur la figure 40, *a*. La molécule S se forme à partir des molécules A et B, suite à une redistribution des atomes et des liaisons chimiques. Tout d'abord, les molécules activées A et B

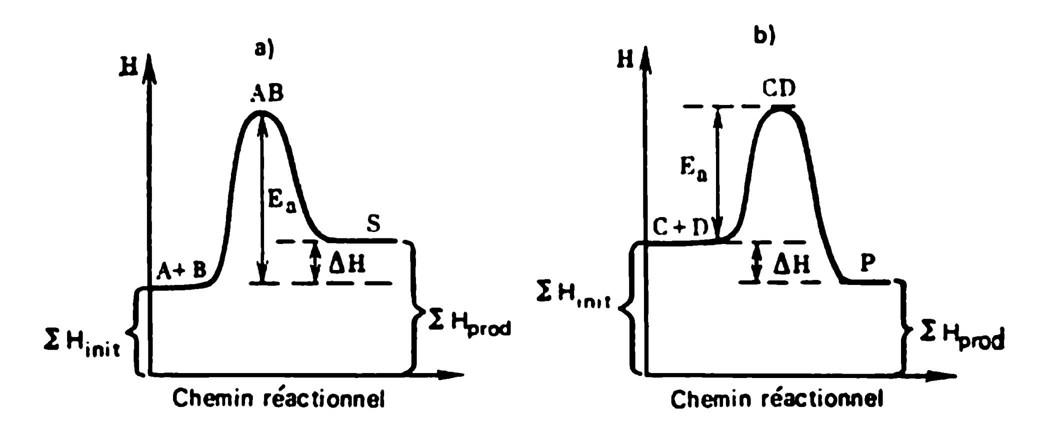


Fig. 40. Relief énergétique des chemins réactionnels pour un processus endothermique (*a*) et un processus exothermique (*b*)

entrent en collision pour former un complexe activé AB au sein duquel la redistribution des atomes aura lieu. L'énergie à conférer aux molécules afin qu'elles aient l'énergie du complexe activé est dite *énergie d'activation* E_a. Comme le montre la figure 40, *a*, dans le cas considéré l'énergie des produits de la réaction est plus élevée que celle des espèces initiales: la réaction A + B → S est endothermique. La différence entre les énergies des produits de la réaction et des corps de départ est ce qu'on appelle *effet thermique de la réaction* ΔH. La courbe correspondante pour une réaction exothermique C + D → P est présentée sur la figure 40,*b*.

La corrélation entre la constante de vitesse de réaction k et l'énergie d'activation E_a est donnée par l'équation d'Arrhenius:

$$k = Ae^{-E_a/RT}$$

où A est un coefficient préexponentiel lié à la probabilité et au nombre des chocs,

e la base des logarithmes naturels,

R la constante des gaz,

T la température absolue.

Il découle de cette équation qu'une énergie d'activation plus élevée correspond à une constante de vitesse de réaction plus petite, donc, à une réaction plus lente.

Tableau 13

Energie de liaison et énergie d'activation de quelques réactions

Réaction	Energie, kJ/mol	
	d'activation	de liaison
$2HI = H_2 + I_2$	184	301 H—I
$2NO + Br_2 = 2NOBr$	5,4	614 N=O 188 Br—Br
$CN^- + CH_3I = CH_3CN + I^-$	84	196 CH_3—I
$H_2 + Cl_2 = 2HCl$	251 *	435 H—H 242 Cl=Cl

* Energie minimale du quantum de lumière amorçant la réaction.

En règle générale, il n'y a aucun rapport direct entre l'énergie d'activation et l'énergie des liaisons chimiques qui se rompent. On a rassemblé au *Tableau 13* les données correspondantes pour quelques réactions. On y voit que l'énergie d'activation est presque toujours inférieure à l'énergie de toute liaison rompue. Seule l'énergie d'activation de la réaction hydrogène + chlore est voisine de l'énergie de la liaison interatomique dans la molécule de chlore. Ces données fournissent déjà une première hypothèse sur le mécanisme de cette réaction. Probablement, le premier acte de cette interaction est la rupture de la molécule de chlore en ses atomes. Le second acte serait l'interaction des atomes de chlore avec la molécule d'hydrogène. L'énergie d'activation de cette étape de la réaction serait inférieure à l'énergie de liaison dans la molécule d'hydrogène. Ces étapes réactionnelles seraient les premiers stades d'un processus en chaîne que l'on pourrait représenter comme suit :

$$Cl_2 \rightarrow 2Cl$$
$$Cl + H_2 \rightarrow HCl + H$$
$$H + Cl_2 \rightarrow HCl + Cl$$

Notons qu'il y a d'autres données expérimentales qui confirment la réalité de ce mécanisme en chaîne *.

* Recémment, l'académicien soviétique Nicolaï Séménov a découvert un nouveau type de réactions en chaîne : réactions à ramification énergétique de la chaîne. Ainsi, l'interaction de l'atome de fluor avec la molécule d'hydrogène

La réaction de décomposition de l'iodure d'hydrogène (v. *Tableau 13*) attire une attention particulière. Seules les molécules HI participent à cette réaction. S'il y avait ici une rupture préalable de la liaison H—I, l'énergie d'activation calculée E_{cal} serait égale à l'énergie de liaison, soit à 301 kJ/mol. Or, l'énergie d'activation de ce processus, déterminée par voie expérimentale (E_{exp}), ne vaut que 184 kJ/mol. Il se trouve que le complexe activé de cette réaction est composé de deux molécules HI. Dans ce complexe

$$\begin{matrix} H \cdots I \\ \vdots \quad \vdots \\ H \cdots I \end{matrix}$$

les liaisons H···H et I···I commencent à se former avant que les liaisons H···I soient complètement rompues. L'énergie dégagée lors de la formation des liaisons H···H et I···I est utilisée pour rompre les liaisons H···I. On a représenté sur la figure 41 les barrières d'énergie pour le complexe activé et pour le processus avec rupture préalable des liaisons chimiques dans les molécules d'iode et d'hydrogène.

Ainsi, l'énergie d'activation dépend du chemin emprunté par la réaction.

Catalyseurs. On peut modifier le déroulement d'une réaction par introduction de catalyseurs dans le système. On appelle *catalyseurs* les corps qui font varier la vitesse d'une réaction, tout en gardant leur composition chimique après des réactions intermédiaires. L'effet des catalyseurs sur la vitesse de réaction est appelé *catalyse.*

Les catalyseurs peuvent diminuer l'énergie d'activation en orientant la réaction vers un autre chemin. L'abaissement de l'énergie d'activation conduit à l'accroissement de la part des particules réactives, le processus d'interaction s'en trouvant accéléré. Les catalyseurs qui accélèrent une réaction sont *positifs.* Il existe aussi des catalyseurs *négatifs* qui freinent les réactions en fixant les molécules ou les radicaux intermédiaires actifs: la réaction ne peut plus suivre le chemin qui correspond à la plus basse énergie d'activation.

---

se déroule suivant la réaction

$$F\cdot H_2 = HF + H\cdot$$

L'atome d'hydrogène issu de ce processus réagit sur la molécule de fluor:

$$H\cdot + F_2 = HF^* + F\cdot$$

C'est une réaction exothermique qui dégage une chaleur de 403 kJ/mol. Après l'acte élémentaire de la réaction, cette énergie excédentaire passe principalement dans la molécule HF qui s'excite. En entrant en collision avec une molécule F_2, elle peut lui céder son excès d'énergie suffisant pour la rupture de la liaison F—F:

$$HF^* + F_2 = HF + 2F$$

Au cours de cette réaction la molécule HF^* se désexcite en passant à l'état normal. De cette manière, un atome de fluor issu d'un processus quelconque donne naissance à trois nouveaux atomes de fluor.

Les catalyseurs se divisent en *homogènes* et *hétérogènes*. L'état d'agrégation d'un catalyseur homogène est identique à celui d'au moins un des réactifs. Les catalyseurs hétérogènes présentent un état d'agrégation autre que celui des réactifs.

La catalyse homogène s'effectue le plus souvent par formation de produits intermédiaires instables. Soit une réaction

$$A + B \rightarrow C$$

qui demande une énergie d'activation élevée E_a. En présence d'un catalyseur deux réactions ont lieu:

$$A + Cat \rightarrow ACat \text{ et } ACat + B \rightarrow C + Cat$$

où Cat est le catalyseur.

Lorsque la plus grande énergie d'activation (E'_a ou E''_a) pour ces deux réactions successives est inférieure à l'énergie d'activation pour

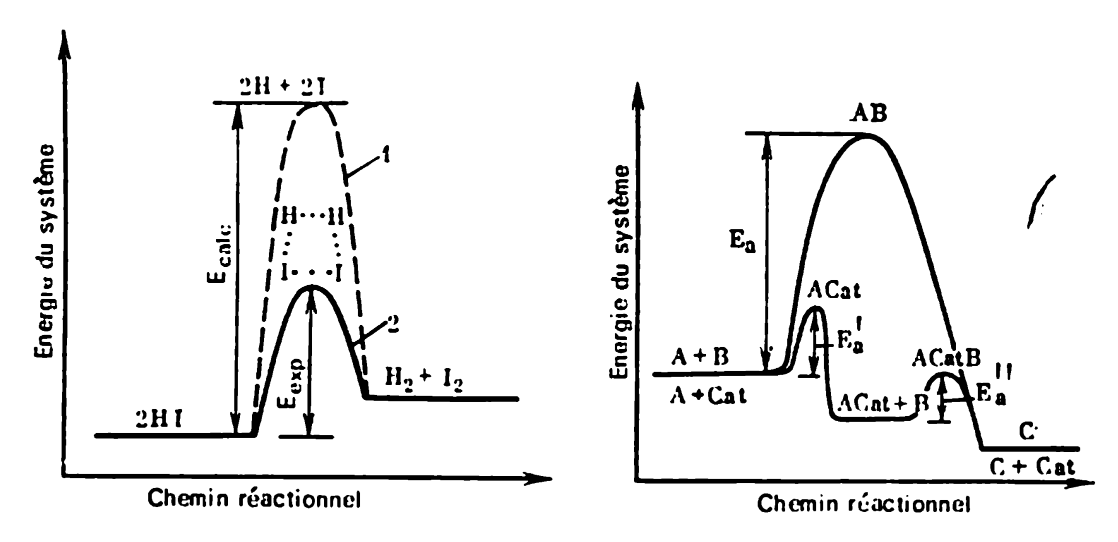


Fig. 41. Relief énergétique du chemin réactionnel pour le processus $2HI = H_2 + I_2$: *1* — calculé ; *2* — expérimental

Fig. 42. Relief énergétique du chemin réactionnel lors d'une catalyse homogène

la réaction en l'absence du catalyseur (E_a), un tel catalyseur est positif (fig. 42).

Un exemple des réactions catalytiques de ce type est fourni par l'oxydation de l'oxyde de soufre (IV) en oxyde de soufre (VI) en présence d'oxyde d'azote (II). Cette réaction

$$SO_2 + O_2 \rightarrow SO_3$$

ne se produit pratiquement pas sans le catalyseur, alors qu'aux conditions normales, l'oxyde d'azote (II) s'oxyde facilement en dioxyde d'azote :

$$2NO + O_2 = 2NO_2$$

qui, à son tour, est capable d'oxyder l'oxyde de soufre (IV) en oxyde de soufre (VI):

$$SO_2 + NO_2 = SO_3 + NO$$

Dans ce processus on peut considérer NO_2 comme intermédiaire et NO comme catalyseur.

Si la théorie de la catalyse par formation d'intermédiaires s'applique aux processus homogènes (où toutes les espèces concernées présentent le même état d'agrégation), la catalyse en milieu hétérogène trouve son explication dans le cadre de la *théorie de l'adsorption activée*.

On appelle *adsorption* la faculté d'un corps de fixer à sa surface d'autres corps.

C'est la théorie multiplète de la catalyse hétérogène, élaborée par l'académicien soviétique Balandine, qui a reçu la plus large approbation. Selon cette théorie, l'aptitude du catalyseur à accélérer une réaction est fonction de la structure spatiale des molécules réagissantes, ainsi que de la géométrie de la disposition des centres actifs à la surface du catalyseur. Souvent, ces centres catalytiquement actifs sont tout simplement les atomes de la surface du catalyseur. Les molécules réagissantes s'adsorbent sur ces centres (atomes).

La théorie multiplète veut que la disposition géométrique des centres actifs à la surface corresponde à la disposition des atomes dans la molécule catalysée. Les molécules s'adsorbent sur plusieurs centres actifs, ce qui conduit à un affaiblissement des liaisons chimiques et puis à leur redistribution.

Suivant les réactions, le nombre de centres d'adsorption dans un centre catalytiquement actif peut être égal à 2, 4, 6, ... Ces centres sont appelés respectivement doublets, quadruplets, sextets, etc. (multiplets dans le cas général). Dans le cadre de cette théorie, le mécanisme catalytique d'une réaction d'échange

$$AB + CD = AC + BD$$

avec intervention de deux atomes de catalyseur formant doublet peut être schématisé comme suit:

```
  A—B         ,A---B,          A B
K     K ⇄ K'         'K ⇄ K |   | K
  C—D         'C---D'          C D
```

Les distances entre les centres actifs K son telles que dans les molécules adsorbées AB et CD, seules les liaisons chimiques sont redistribuées, alors que la position des atomes reste inchangée. Dès que les liaisons se sont réarrangées, les molécules AC et BD se désorbent.

Comme exemple d'une réaction catalytique hétérogène, citons l'oxydation du dioxyde de soufre par l'oxygène en présence de plati-

ne ou de V_2O_5. Un autre catalyseur possible de ce processus, d'un effet plus faible, est Fe_2O_3. Voilà pourquoi, lorsqu'on brûle du soufre sur une cuiller de fer, on voit se former, à côté du dioxyde de soufre incolore, de l'oxyde de soufre (VI) sous forme d'une fumée blanche. Pour la même raison, la calcination de la pyrite

$$4FeS_2 + 11O_2 = 8SO_2 + 2Fe_2O_3$$

doit s'accompagner de la formation de faibles quantités d'oxyde de soufre (VI).

Les catalyseurs et la catalyse jouent un rôle extrêmement important dans l'industrie chimique moderne. On estime que plus de 70 % de toutes les productions chimiques utilisent des catalyseurs. Dans l'industrie pétrochimique, pharmaceutique et alimentaire le taux des procédés catalytiques récents s'approche de 90 %. La préparation des principaux produits de la grande industrie chimique (hydrogène, ammoniac, acides sulfurique et nitrique) est entièrement basée sur des réactions catalytiques. Les catalyseurs ont trouvé des applications particulièrement diverses dans la technologie de la synthèse organique. On s'en sert pour fabriquer alcools, acides organiques, aldéhydes, phénol, résines et fibres synthétiques, caoutchoucs artificiels, combustibles moteurs, colorants, médicaments.

Les catalyseurs permettent d'améliorer très considérablement la rentabilité des différentes productions, car les procédés catalytiques se déroulent à plus basses températures et pressions que les procédés sans catalyse. On dépense moins d'énergie et on utilise des appareils moins chers.

Nombre de procédés possibles énergétiquement et avantageux économiquement ne sont pas encore réalisés tout simplement parce qu'on n'a pas trouvé de catalyseurs appropriés suffisamment actifs.

§ 39. **Equilibre chimique.** Les réactions chimiques peuvent être *réversibles* ou *irréversibles.* Les réactions irréversibles se produisent dans un seul sens. Ainsi, la décomposition du nitrate d'ammonium

$$NH_4NO_3 \rightarrow 2H_2O + N_2O$$

est un processus irréversible : toute tentative pour obtenir du nitrate d'ammonium par interaction de N_2O et de l'eau est vouée à l'échec. Les réactions irréversibles sont moins nombreuses que les réversibles. La réaction de l'hydrogène sur l'iode peut servir d'exemple d'une transformation réversible. En mélangeant de l'hydrogène gazeux avec des vapeurs d'iode dans un récipient fermé à température normale, on y découvre au bout d'un instant de l'iodure d'hydrogène qui s'est formé selon la réaction

$$H_2 + I_2 \rightarrow 2HI$$

D'autre part, en plaçant dans un récipient fermé de l'iodure d'hydrogène gazeux, on y voit paraître, quelque temps après, les

vapeurs violettes d'iode, l'iodure d'hydrogène s'étant décomposé:

$$2HI \rightarrow H_2 + I_2$$

Pour indiquer le caractère réversible d'une réaction, on met deux flèches aux sens opposés:

$$H_2 + I_2 \underset{\text{réaction inverse}}{\overset{\text{réaction directe}}{\rightleftarrows}} 2HI$$

L'interaction de l'hydrogène avec les vapeurs d'iode se produit d'abord avec une vitesse relativement élevée $v_{\rightarrow}$ dans le sens de la formation de HI:

$$v_{\rightarrow} = k\,[H_2][I_2]$$

Au fur et à mesure que HI s'accumule, le processus inverse (décomposition de HI en H_2 et I_2) commence à se dérouler avec une vitesse $v_{\leftarrow}$ croissante:

$$v_{\leftarrow} = k_1\,[HI]^2$$

Au bout d'un certain temps la vitesse de la formation de HI devient égale à celle de sa décomposition, c'est-à-dire:

$$v_{\rightarrow} = v_{\leftarrow} \quad \text{et} \quad k\,[H_2][I_2] = k_1\,[HI]^2$$

En d'autres termes, un équilibre chimique s'établit (fig. 43).

On appelle *équilibre chimique* l'état d'un système où la vitesse de la formation des produits de la réaction (vitesse de la réaction directe) est égale à la vitesse de leur transformation dans les réactifs de départ (vitesse de la réaction inverse). Ainsi, l'équilibre chimique est un *équilibre mobile* qui s'accompagne d'une formation et d'une décomposition constantes de molécules. Les concentrations des réactifs à l'équilibre sont dites *équilibrées*.

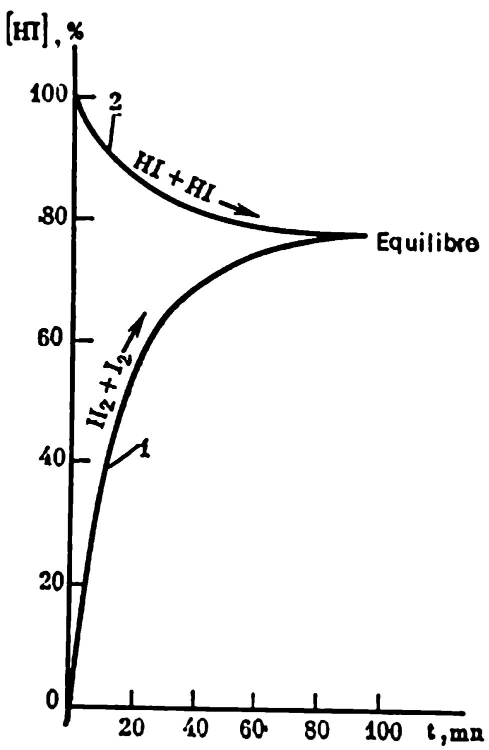


Fig. 43. Etablissement d'équilibre dans le système H_2-I_2-HI:
1 — formation de HI; 2 — décomposition de HI

Compte tenu de l'égalité des vitesses de la réaction directe et de la réaction inverse, on peut écrire:

$$\frac{k}{k_1} = \frac{[HI]^2}{[H_2]\,[I_2]} = K$$

La *constante d'équilibre K* peut être exprimée * par le rapport des constantes de vitesse des réactions directe et inverse. Alors, pour la

* En pratique, la constante d'équilibre est, le plus souvent, calculée en partant des concentrations équilibrées déterminées par voie expérimentale.

réaction

$$H_2 + I_2 = 2HI$$

l'expression de la constante d'équilibre aura la forme

$$K = \frac{[HI]^2}{[H_2][I_2]}$$

On met en numérateur le produit des concentrations des produits de la réaction et en dénominateur le produit des concentrations des réactifs initiaux. Les exposants sont égaux aux coefficients stœchiométriques correspondants.

Lorsque les conditions ambiantes demeurent inchangées, l'état d'équilibre se conserve pendant un temps indéfiniment long. Les variations de la température, de la concentration des réactifs (ou, parfois, de la pression dans le cas de systèmes gazeux) peuvent rompre l'égalité des vitesses des réactions directe et inverse, en rompant du même coup l'équilibre établi. Au bout de quelque temps, les deux vitesses redeviennent égales, mais, dans ces nouvelles conditions, les concentrations équilibrées des réactifs sont autres que précédemment. Le passage du système d'un état d'équilibre à un autre est dit *déplacement de l'équilibre*. On peut comparer l'équilibre chimique à la position d'un fléau de balance. De même que la position du fléau change si l'on ajoute un poids sur un des plateaux, l'équilibre chimique peut se déplacer dans le sens de la réaction directe ou inverse suivant les conditions opératoires. Chaque fois on voit s'établir un nouvel équilibre qui correspond aux conditions nouvelles.

Habituellement, la valeur numérique de la constante d'équilibre varie en fonction de la température. C'est le résultat de variations inégales des vitesses de la réaction directe et de la réaction inverse lors d'un changement de température. A température constante, les valeurs des constantes d'équilibre ne dépendent ni de la pression, ni du volume, ni de la concentration des réactifs ou des produits de la réaction. Il est toujours aisé de déduire la constante d'équilibre de l'équation globale de la réaction.

Connaissant la valeur numérique de la constante d'équilibre, on peut calculer les valeurs des pressions ou des concentrations équilibrées pour chaque espèce qui participe à la réaction. Admettons, par exemple, qu'on a à calculer la concentration équilibrée de HI résultant de l'interaction iode-hydrogène :

$$H_2 + I_2 \rightleftharpoons 2HI$$

Pour le faire, on exprime les concentrations équilibrées des espèces réagissantes par leurs concentrations initiales. Désignons par C les concentrations initiales de l'hydrogène et de l'iode et par x la diminution de ces concentrations au moment où l'équilibre est atteint (les concentrations sont exprimées en mol/l). Alors les concentra-

tions équilibrées des réactifs deviennent: $[I_2] = C - x$; $[H_2] = C - x$; $[HI] = 2x$. Connaissant la constante d'équilibre

$$K = \frac{[HI]^2}{[H_2][I_2]} = \frac{2(x)^2}{(C-x)^2}$$

on calcule aisément x et, donc, les concentrations équilibrées.

§ 40. Principe de Le Chatelier. Une influence régulière des conditions environnantes (par exemple, de la température, de la pression ou des concentrations des réactifs) sur l'état d'équilibre des réactions chimiques réversibles fut établie en 1847 par le chimiste et métallurgiste français Le Chatelier. La règle ou le principe de Le Chatelier s'énonce comme suit:

> **Lorsqu'une action extérieure est exercée sur un système en équilibre, le système réagit de façon à intensifier les processus qui tendent à minimiser cette action.**

Effet des concentrations des corps réagissants sur l'état d'équilibre. Lorsque l'acide sulfurique est préparé par le procédé de contact, l'oxydation du dioxyde de soufre en trioxyde en présence d'un catalyseur (Pt ou V_2O_5) s'effectue selon l'équation

$$2SO_2 + O_2 \rightleftharpoons 2SO_3$$

Si l'on ajoute à ce système en équilibre un excès d'oxygène, on verra s'intensifier le processus qui tend à diminuer la concentration en oxygène. Ce processus est la réaction directe entre SO_2 et O_2 qui fait déplacer l'équilibre du système dans le sens de la formation de SO_3. L'examen de l'expression pour la constante d'équilibre conduit à la même conclusion:

$$K = \frac{[SO_3]^2}{[SO_2]^2[O_2]}$$

Une concentration plus élevée de l'oxygène (dénominateur dans cette expression) doit faire croître la concentration du trioxyde de soufre (numérateur), K étant une constante. Ainsi, une élévation de la concentration de l'oxygène fera déplacer l'équilibre dans le sens de la réaction directe, ce qui correspond à une consommation plus complète de SO_2 et à un meilleur rendement en SO_3.

Effet de la pression sur l'état d'équilibre. L'importance de la pression est essentielle dans le cas de réactions entre gaz. Nous avons déjà fait remarquer qu'une pression accrue correspondait à une concentration plus élevée des espèces réagissantes et, parallèlement, à une réaction plus rapide. L'interaction entre produits gazeux peut présenter trois cas différents.

1° Les proportions des gaz en réaction sont telles que le nombre total de moles des corps de départ est égal au nombre total de moles

des corps formés. Naturellement, les volumes totaux des gaz entrant en réaction seront dans ce cas les mêmes que les volumes totaux des gaz issus de la réaction

$$N_2 + O_2 \rightleftharpoons 2NO$$

Si l'on double la pression dans le réacteur fermé, le volume deviendra aussitôt deux fois moins grand et la concentration des gaz doublera en conséquence. La réaction directe et la réaction inverse s'accélèrent d'une façon identique. Il n'y a donc aucun déplacement de l'équilibre.

On en tire la conclusion que lorsque les volumes des produits gazeux initiaux et finals d'un système en équilibre sont les mêmes, une variation de pression ne rompt pas l'équilibre.

2° Le nombre total de moles des corps de départ est supérieur au nombre total de moles des corps formés. Alors le volume total des gaz entrant en réaction est également plus grand que le volume total des gaz issus de la réaction

$$N_2 + 3H_2 \rightleftharpoons 2NH_3$$

On déduit de cette équation que quatre moles de corps initiaux donnent deux moles de produit de la réaction et que la réaction conduit à une réduction du volume. Si l'on fait monter la pression, la concentration des corps de départ s'accroîtra plus que celle du produit de la réaction : l'équilibre est déplacé dans le sens de la formation d'ammoniac.

3° Le nombre total de moles des corps de départ est inférieur au nombre total de moles des corps formés. La somme des volumes des gaz qui entrent en réaction est alors moins élevée que la somme des volumes des gaz résultant de la réaction

$$N_2O_4 \rightleftharpoons 2NO_2$$

Ici, une mole de N_2O_4 fournit deux moles de NO_2 : la réaction directe conduit à un nombre plus élevé de moles et, par conséquent, à une pression plus élevée. Lors de la réaction inverse, il y a décroissement du nombre de moles et donc de la pression. Si l'on fait monter la pression dans un tel système en équilibre, le système réagira tendant à retrouver son état initial. Alors l'équilibre se déplacera du côté de la réaction inverse (baisse de pression), avec un accroissement de la concentration de N_2O_4. Si l'on diminue la pression, le déplacement de l'équilibre s'effectuera dans le sens où la pression monte (réaction directe) et c'est la concentration de NO_2 qui s'en trouvera augmentée.

Les exemples ci-dessus conduisent à deux conclusions suivantes :

a) les variations de pression ne modifient pas l'équilibre que dans les réactions réversibles qui s'accompagnent d'un changement de volumes de gaz ;

b) l'accroissement de pression déplace l'équilibre dans le sens où le volume diminue et la diminution de pression le déplace dans le sens où le volume augmente.

Effet de la température sur l'état d'équilibre. La formation de l'eau à partir de l'hydrogène et de l'oxygène est un processus exothermique (qui dégage de la chaleur)

$$2H_2 + O_2 \rightleftharpoons 2H_2O(g) + 485 \text{ kJ}$$

soit, pour obtenir une mole de H_2O,

$$H_2 + \frac{1}{2} O_2 \rightleftharpoons H_2O\,(g) + 242 \text{ kJ}$$

Le processus de décomposition de l'eau est, naturellement, endothermique. Conformément au principe de Le Chatelier, une élévation de température dans ce système en équilibre doit faire déplacer l'équilibre dans le sens où la réaction est endothermique (décomposition de l'eau). Cela aura pour résultat un abaissement de la concentration équilibrée de la vapeur d'eau et un accroissement des concentrations équilibrées de l'hydrogène et de l'oxygène.

Si l'on baisse la température de ce système, la réaction se produira de préférence dans le sens où elle est exothermique (formation d'eau).

Considérons un système en équilibre formé d'azote, d'hydrogène et d'ammoniac. La réaction de formation de l'ammoniac à partir des éléments est un processus exothermique:

$$N_2 + 3H_2 \rightleftharpoons 2NH_3 + 92 \text{ kJ}$$

Lorsque l'ammoniac se dissocie en hydrogène et azote, la même quantité de chaleur est absorbée. Si l'on se réfère au principe de Le Chatelier, l'abaissement de la température de ce système équilibré provoquera un déplacement de l'équilibre vers la droite (concentration plus élevée de l'ammoniac). Pourtant, dans les conditions industrielles, la synthèse d'ammoniac à partir d'azote et d'hydrogène est conduite à des températures assez élevées. Cela s'explique par le fait qu'à basse température l'équilibre est lent à s'établir, bien que le rendement en produit désiré soit effectivement plus élevé. La durée du processus devient tellement importante qu'il est plus rentable de l'effectuer avec des rendements moins élevés, mais plus rapidement.

En résumant ce qui vient d'être exposé, nous pouvons formuler la règle suivante: dans un sytème à l'état d'équilibre le chauffage provoque le déplacement de l'équilibre dans le sens de la réaction endothermique et le refroidissement, dans le sens de la réaction exothermique.

Les catalyseurs influencent notablement le déroulement des processus chimiques. L'introduction d'un catalyseur dans un système équilibré ne peut modifier son état d'équilibre, car, en accélérant la réaction directe, le catalyseur accélère d'autant la réaction inverse.

Cependant, en présence d'un catalyseur, l'équilibre met moins de temps à s'établir.

Les relations, considérées dans ce chapitre, qui lient la vitesse des processus chimiques et l'équilibre chimique aux conditions de déroulement des réactions offrent la possibilité de contrôler des processus en les orientant sciemment vers le résultat désiré. Un exemple éclatant de l'application pratique de ce principe est fourni par la réduction du fer par l'oxyde de carbone (II) dans les hauts fourneaux.

Autrefois, les gaz qui sortaient des hauts fourneaux contenaient encore une proportion importante d'oxyde de carbone: cela faisait perdre beaucoup de chaleur. Pendant longtemps, on avait attribué ce défaut à un contact insuffisant entre l'oxyde de carbone et le minerai de fer. On espérait en venir à bout en augmentant de plus en plus la taille des hauts fourneaux (jusqu'à 30 m de hauteur). Pourtant, la teneur des gaz en oxyde de carbone demeurait la même. Alors une expérience (qui coûta bien cher) démontra que la réduction de l'oxyde de fer par l'oxyde de carbone n'était pas complète. Connaissant les lois de l'équilibre chimique, on aurait pu l'apprendre sans toutes ces dépenses inutiles (cet exemple est dû à Le Chatelier).

CHAPITRE VI

PROPRIÉTÉS DES SOLUTIONS

§ 41. **Nature des solutions.** Le rôle des solutions est important dans la nature comme dans l'industrie. Les alchimistes pensèrent que les corps ne pouvaient réagir qu'à l'état dissous. De nombreux procédés industriels sont effectués en solution : préparation de carbonate de sodium ou d'acide nitrique, isolement et purification de métaux rares, blanchiment et teinture des étoffes. L'eau à l'état naturel contient des corps dissous : c'est donc toujours une solution. Les solutions aqueuses naturelles participent aux phénomènes pédogénétiques et assurent la nutrition des végétaux. Les processus physico-chimiques complexes qui ont lieu dans l'organisme animal et humain se produisent également en solution. Selon certains auteurs, la formation de protides à partir de substances minérales (l'origine de la vie sur la Terre) se déroula également en solution aqueuse.

Les solutions au sens large sont classées en *gazeuses*, *liquides* et *solides*. L'air est une solution gazeuse ; la solution de sucre dans l'eau, une solution liquide ; les divers alliages métalliques, des solutions solides (cristallisées). On appelle *solution* un système homogène constitué de deux ou plusieurs composants indépendants en proportions variables. Un des constituants d'une solution est considéré comme un *solvant*, tous les autres étant des *solutés* ou *corps dissous*. Le solvant est celui des corps présents dont la quantité prédomine dans un système donné. De ce point de vue, l'air est une solution d'oxygène, de vapeur d'eau, de gaz carbonique et de gaz rares dans l'azote, car la proportion de l'azote dans l'air est égale à 78 % (vol.). L'alcool éthylique ou l'alcool méthylique sont miscibles à l'eau en toutes proportions. Voilà pourquoi, suivant les proportions relatives de l'alcool et de l'eau, ce système peut être soit une solution d'alcool dans l'eau, soit une solution d'eau dans l'alcool. Les électrolytes * à l'état dissous (par exemple, l'acide sulfurique dans l'eau) sont toujours considérés comme des solutés, sans tenir compte de leur quantité relative.

---

* On appelle *électrolytes* les corps qui présentent une conductivité électrique à l'état dissous ou fondu.

Les solutions où le solvant est un liquide sont celles qui intéressent tout spécialement la chimie. Bien que, ces dernières années, les solvants non aqueux prennent une place de plus en plus importante dans le cadre de la chimie et de la technologie chimique, l'eau reste quand même le solvant le plus important et le plus répandu. Voilà pourquoi ce chapitre traite principalement de solutions aqueuses.

Une solution est homogène en tout point de son volume. Cette propriété des solutions les rapproche des composés chimiques. Pourtant, à la différence des combinaisons chimiques, la composition d'une solution peut être très variable. Ainsi, les propriétés du mélange d'alcool et d'eau varient très considérablement en fonction des proportions des constituants de cette solution. On voit donc que ni la loi des proportions définies ni la loi des proportions multiples ne peuvent être appliquées aux solutions. Les solutions se rapprochent davantage des composés non stœchiométriques ou, parfois, des mélanges.

Pendant longtemps il y eut deux approches du problème de la nature des solutions: physique et chimique. La théorie physique fut développée par Van't Hoff, Arrhenius et Ostwald. Mendéléev et autres chimistes russes furent partisans de la théorie chimique des solutions.

Pour Van't Hoff, fondateur de la théorie physique des solutions, le processus de dissolution était semblable à celui d'évaporation. Il comparait le comportement du soluté au comportement d'un gaz dissous dans un autre gaz. Selon Van't Hoff, l'eau (ou tout autre solvant) serait pour le corps en dissolution ce que le vide plus ou moins poussé est pour le gaz. Ainsi que ce dernier, le soluté tend à se propager uniformément dans tout le volume du solvant.

La dissolution des corps est souvent accompagnée d'un dégagement ou d'une absorption de la chaleur et parfois d'une variation de volume. Pour Mendéléev, ces phénomènes étaient un indice certain d'une interaction entre le soluté et le solvant. Il développa conséquemment l'idée de l'existence d'une interaction chimique entre les particules du soluté et les molécules du solvant. En termes modernes, les principes fondamentaux de la théorie de Mendéléev se résument à ceci:

1° Une solution se forme et existe grâce aux interactions entre toutes les particules: celles qui existaient déjà comme celles qui se sont formées lors de la dissolution.

2° La solution est un système dynamique où les composés qui se dissocient se trouvent en équilibre mobile avec les produits de leur dissociation conformément à la loi d'action de masse.

Par composés constituant, en particulier, une solution aqueuse, Mendéléev entendait les composés hydratés ou hydrates. Plus tard, Kabloukov introduisit la notion d'*hydratation* des ions et des molécules en solution aqueuse et de *solvatation* dans le cas général.

La formation d'hydrates en solution aqueuse (solvates pour les

solvants autres que l'eau), qui sont des combinaisons assez instables des particules dissoutes avec le solvant, est aujourd'hui un fait expérimental.

L'hydratation est parfois observable sans qu'on ait recours aux appareils spéciaux. Ainsi, le sulfate de cuivre anhydre $CuSO_4$ est une substance blanche. Sa solution dans l'eau prend une coloration bleue. Cette couleur est due aux ions cuivre hydratés. Ces particules hydratées sont parfois tellement stables que, même lorsqu'on a séparé le soluté de l'eau (et qu'il est donc redevenu solide), des molécules d'eau restent dans les cristaux. C'est ainsi qu'après évaporation d'une solution aqueuse de sulfate de cuivre, on obtient, en phase solide, le sel $CuSO_4 \cdot 5H_2O$ dont l'eau est dite *de cristallisation.*

Ce sont les savants russes Kabloukov et Kistiakovski qui proposèrent et développèrent la notion d'hydratation. Ces idées ont servi de base à la fusion des théories chimique et physique.

La solvatation (ou l'hydratation, dans le cas de l'eau) est due à l'action des forces d'interaction intermoléculaire (forces de Van der Waals) entre le soluté et le solvant. La solvatation doit donc être d'autant plus aisée que les molécules constituant la solution sont plus polaires. L'eau est un bon solvant dans nombre de cas, car ses molécules sont très polaires.

L'effet calorifique qui accompagne le processus de dissolution est rapporté à une mole de soluté et appelé *chaleur molaire de dissolution.* Cette chaleur est fonction de la nature du soluté et du solvant, ainsi que, dans une certaine mesure, de la température de dissolution.

La chaleur de dissolution Q est la somme algébrique de deux quantités:

$$Q = Q_1 + Q_2$$

où Q_1 est la chaleur dépensée pour distribuer les particules du soluté (molécules, atomes ou ions) entre les molécules du solvant,

Q_2 est l'effet thermique de solvatation.

Dans le cas d'un solide qui se dissout dans un liquide, Q_1 correspond à l'énergie nécessaire pour rompre le réseau cristallin du solide et les liaisons intermoléculaires du solvant. La valeur de Q_1 est considérablement plus petite lorsque c'est un liquide ou un gaz qui est dissous dans un liquide. Cela concerne surtout les gaz, car leurs liaisons intermoléculaires sont beaucoup plus faibles que celles des solides et des liquides.

L'effet thermique de solvatation est la chaleur dégagée lors de l'interaction des molécules du soluté et du solvant avec formation de nouvelles liaisons. Le signe de Q dépend de l'importance relative de chacun de ces deux termes.

Le processus de dissolution peut donc être écrit sous la forme suivante:

$$\text{Corps à dissoudre} + \text{Solvant} \rightleftharpoons \text{Corps en solution} \pm Q$$

Le processus de dissolution est réversible : suivant les conditions, il y a soit dissolution, soit libération du corps dissous. Vu la réversibilité du processus de dissolution, il obéit à la règle de Le Chatelier. Si la dissolution d'un corps se produit avec absorption de chaleur, une élévation de température doit conduire à une meilleure solubilité. Par contre, s'il y a dégagement de chaleur lors de la dissolution, l'accroissement de température correspondra à une solubilité plus mauvaise.

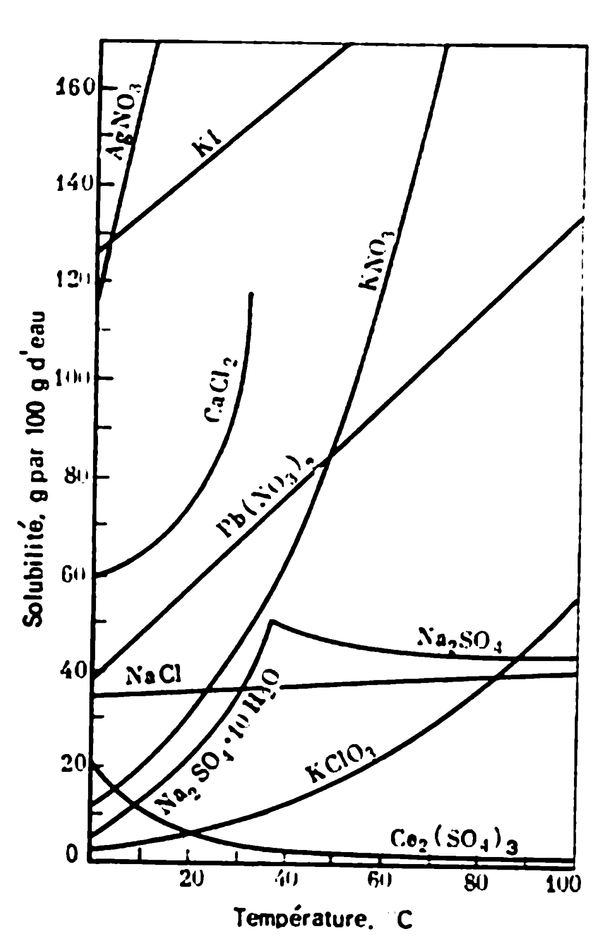


Fig. 44. Solubilité dans l'eau de quelques sels en fonction de la température

La figure 44 présente les solubilités de quelques corps en fonction de la température. On y voit que la solubilité des sels croît généralement avec la température, soit d'une façon modérée (NaCl), soit très notablement (KNO_3, $AgNO_3$) ; les cas sont rares où la solubilité décroît lorsque la température augmente. La forme complexe de la courbe de solubilité du sulfate de sodium est liée à un changement de composition de la phase solide, lorsque $Na_2SO_4 \cdot 10H_2O$ devient sulfate de sodium anhydre.

En examinant la courbe de solubilité de chaque sel, on détermine le signe de son effet thermique de dissolution. Ainsi, en confrontant la faible augmentation de la solubilité de NaCl avec un accroissement relativement plus important de la solubilité de KNO_3 dans le même intervalle de température, on se rend compte que la dissolution de NaCl s'accompagne d'un faible effet endothermique, alors que celle de KNO_3 présente un effet endothermique plus fort. La brisure de la courbe de solubilité du sulfate de sodium témoigne de ce que la dissolution de $Na_2SO_4 \cdot 10H_2O$ est un processus endothermique et celle du sulfate anhydre un processus exothermique.

Au sens qualitatif, la *solubilité* d'un corps est son aptitude à former un système homogène avec un autre corps jouant le rôle de solvant. Cette aptitude dépend de la nature des forces d'interaction moléculaire solvant-solvant, soluté-soluté, solvant-soluté. La meilleure solubilité est atteinte lorsque toutes ces forces ont un caractère

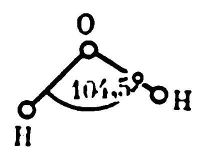
semblable. Les composés non ou peu polaires présentent une bonne solubilité dans les solvants non ou peu polaires. Ils se dissolvent moins bien dans les solvants hautement polaires. Ainsi, l'oxyde de carbone (II) CO, composé peu polaire (moment dipolaire $\mu = 0{,}4 \times \times 10^{-30}$ C·m), est bien soluble dans le benzène dont les molécules sont non polaires ($\mu = 0$), alors que sa solubilité dans l'eau, composé à caractère polaire marqué ($\mu = 6{,}11 \cdot 10^{-30}$ C·m), est limitée. Le brome et l'iode sont des corps non polaires ($\mu = 0$), ce qui les rend mieux solubles dans les solvants non polaires, tels le benzène ou le sulfure de carbone ($\mu = 0$), que dans l'eau. L'eau dissout parfaitement les composés polaires, tels l'ammoniac ou l'éthanol, non seulement parce que leurs molécules présentent une polarité élevée (respectivement $4{,}94 \cdot 10^{-30}$ et $5{,}66 \cdot 10^{-30}$ C·m), mais aussi parce que la nature des liaisons des constituants de départ est conservée en solution. Aux liaisons hydrogène qui ont existé entre les molécules de chaque composant (eau, ammoniac et alcool)

```
                          H       H
H—O···H                   |       |        C2H5—O···H
|     :               H—N···H—N                 |
H···O—H                   |       |             H···O—C2H5
                          H       H
```

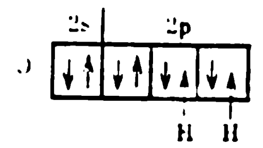
succèdent les liaisons identiques entre le solvant et le soluté:

```
    H            C2H5
    |             |
H—N···H           O···H
    |   |         |   |
    H···O—H       H···O—H
```

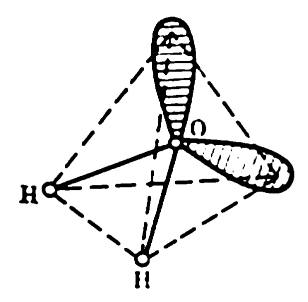
L'eau est un des solvants les plus importants. On sait que la configuration de toute molécule est définie par la disposition spatiale des noyaux des atomes constitutifs. Les trois noyaux de la molécule d'eau (un d'oxygène et deux d'hydrogène) forment dans l'espace un triangle isocèle:



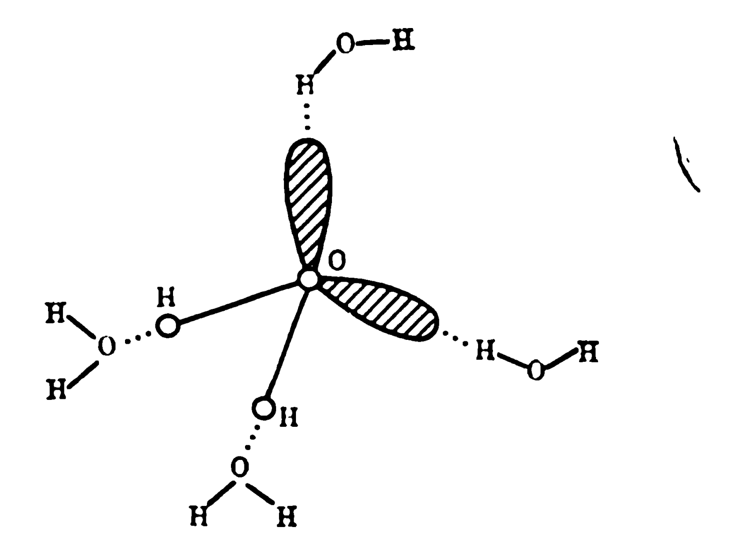
Les liaisons forment entre elles un angle de 104,5°. L'oxygène participe à ces liaisons avec ses deux électrons non appariés des orbitales $2p$:



L'atome d'oxygène possède, dans sa couche de valence, encore deux doublets électroniques non partagés. Selon la théorie de l'hybridation (p. 97), toutes les orbitales de valence de l'atome d'oxygène (celles à doublets non partagés comme celles à électrons appariés) peuvent participer à l'hybridation. De la sorte, l'hybridation englobe une orbitale *s* et trois orbitales *p* : il se forme quatre orbitales hybrides du type sp^3. Or, comme on le sait, les orbitales sp^3 sont orientées vers les sommets d'un tétraèdre :



Comme les atomes d'oxygène et d'hydrogène ont des électronégativités sensiblement différentes, les liaisons O—H sont fortement polarisées et les deux atomes portent des charges effectives assez élevées : négative pour l'atome d'oxygène et positive pour l'atome d'hydrogène. Les liaisons polaires faisant un angle, la molécule entière est également polaire. Suite à la présence de charges effectives élevées sur les atomes d'hydrogène et d'oxygène, les molécules d'eau forment entre elles des liaisons hydrogène. Chaque molécule d'eau peut former deux liaisons hydrogène avec les oxygènes de deux molécules d'eau voisines. A leur tour, deux autres molécules d'eau peuvent se fixer sur l'oxygène de la première molécule avec leurs hydrogènes :



De la sorte, chaque molécule d'eau se trouve attachée par des liaisons hydrogène à quatre molécules voisines.

A l'état solide (glace), l'eau présente une structure strictement ordonnée : son réseau est constitué d'éléments tétraédriques. La formation d'un tel réseau est liée à l'orientation des liaisons hydrogène. Lorsque la glace fond, sa charpente tétraédrique se désintègre en fragments isolés. Selon certains avis, ces fragments subsistent dans l'eau liquide. Malgré l'agitation thermique qui s'accélère avec la température, ces agrégats « résiduels », semblables à des icebergs, demeurent longtemps présents dans l'eau liquide.

Suite au caractère dipolaire de ses molécules, l'eau dissout parfaitement un grand nombre de composés à liaisons ioniques. L'énergie nécessaire pour détruire le réseau cristallin ionique est compensée dans une large mesure par l'énergie de formation des liaisons ion-dipôle (énergie de formation des ions hydratés).

Quantitativement, la solubilité d'un corps est définie par sa concentration dans la solution saturée : là où un équilibre s'est établi entre la solution et la substance qui ne s'est pas dissoute.

On caractérise la solubilité limite des corps à l'aide du *coefficient de solubilité* qui est le nombre de grammes du corps se dissolvant dans 100 g d'eau à une température donnée. Le coefficient de solubilité de KCl à 0 °C vaut 27,6. Cela veut dire que sa solution saturée renferme, à cette température, $27{,}6 \cdot 100/(100 + 27{,}6) = 21{,}6$ % de sel.

Pour une solution saturée de KCl à 40 °C (elle renferme 28,57 % de sel dissous), le coefficient de solubilité est déduit de la proportion suivante :

28,57 g de sel dissous dans 71,43 g d'eau
x g de sel dissous dans 100 g d'eau
D'où $x = 40$ g

On appelle *saturée* la solution qui est en équilibre avec la phase solide du corps dissous et qui en renferme la plus grande quantité possible dans les conditions données. Dans une telle solution, les quantités de molécules qui passent en unité de temps de la phase solide en solution et de la solution en phase solide, sont les mêmes.

Une solution dont la concentration est inférieure à celle de la solution saturée, est dite *non saturée*. Il est possible d'y dissoudre, dans les mêmes conditions, une quantité supplémentaire de même corps.

Il peut y avoir, pour certains corps solides, des *solutions sursaturées* qui contiennent plus de soluté que ne permet de s'y attendre la solubilité de ce corps dans les conditions données. Usuellement, on prépare les solutions sursaturées en refroidissant les solutions qui ont été saturées à une température plus élevée. En règle générale, les solutions sursaturées sont peu stables (systèmes métastables). En y introduisant de petits cristaux (germes cristallins) de corps dissous, on assiste à une cristallisation violente avec libération

de l'excès de soluté. Une solution sursaturée ne peut donc se former en présence du corps à dissoudre en phase solide. Parfois, la cristallisation peut être amorcée par un corps solide étranger. Voilà pourquoi, dans la pratique analytique, on amorce souvent une cristallisation en frottant une baguette en verre contre la paroi du récipient qui contient une solution sursaturée. Certaines des menues particules de verre qui résultent du frottement servent de centres de cristallisation.

Les solutions sursaturées sont souvent le fait de substances à structure moléculaire complexe. Si le chlorure d'argent en solution sursaturée précipite très vite (Ag^+ et Cl^- ont une forme sphérique et deviennent facilement centres de cristallisation), l'acétate de sodium, par contre, a tendance à former des solutions sursaturées, car la basse symétrie de l'ion acétate empêche la formation du germe cristallin.

Les solutions sont dites *concentrées* si elles renferment beaucoup de soluté et *diluées* si elles en renferment peu.

Suivant les solubilités respectives des corps, les concentrations de leurs solutions saturées peuvent présenter des différences bien sensibles: parfois ces solutions sont soit très concentrées, soit très diluées. Ainsi, à 20 °C, le coefficient de solubilité d'$AgNO_3$ vaut 215 et celui d'AgI $3 \cdot 10^{-6}$. La solution saturée du premier sel contient donc $215 \cdot 100/(100 + 215) = 68$ % du soluté, alors que celle du second sel en renferme $3 \cdot 10^{-6} \cdot 100/(100 + 3 \cdot 10^{-6}) = 2{,}9 \cdot 10^{-6}$ %.

§ 42. **Concentration des solutions et son expression.** *Expression de la concentration des solutions sous forme de titre.* Sous cette forme, la concentration montre combien d'unités de masse de soluté contiennent 100 unités de masse de solution. Ainsi, une solution titrant 12 % de KOH contient 12 unités de masse de KOH pour 100 unités de masse de solution. Pour la préparer, il faut prendre 12 unités de masse de KOH et 88 unités de masse de solvant.

1° *Calcul du pourcentage du soluté.*

EXEMPLE. On a dissous 50 g de $CuSO_4 \cdot 5H_2O$ dans 450 g d'eau. Calculer le pourcentage du cristallohydrate et du sel anhydre.

Réponse. La masse totale de la solution est égale à 500 g. Le taux du cristallohydrate est déduit de la proportion

500 g de solution	100 %
50 g de soluté	x %

D'où $x = 10$ %, alors que le taux du sel anhydre $CuSO_4$ sera donné par $31{,}96 \times \times 100/500 = 6{,}39$ % où 31,96 g est la quantité de $CuSO_4$ qui répond à 50 g de $CuSO_4 \cdot 5H_2O$.

2° *Calcul de la masse du soluté ou du solvant d'après la masse de la solution et sa concentration.*

EXEMPLE. Combien de grammes de sel et d'eau renferment 800 g d'une solution titrant 12 % de $NaNO_3$?

Réponse. La masse du sel dissous constitue 12 % de la masse de la solution:

$$800 \cdot 12/100 = 96 \text{ g}$$

et la masse du solvant (88 % de la masse de la solution):

$$800 \cdot 88/100 = 704 \text{ g}$$

3° *Calcul de la masse de la solution d'une concentration connue d'après la masse du soluté ou du solvant.*

EXEMPLE 1. Combien de grammes de solution à 3 % de $MgSO_4$ peut-on préparer en dissolvant dans l'eau 100 g de $MgSO_4 \cdot 7H_2O$?

Réponse. On écrit la proportion

246 g de $MgSO_4 \cdot 7H_2O$ contiennent 120 g de $MgSO_4$

100 g de $MgSO_4 \cdot 7H_2O$ contiennent x g de $MgSO_4$

$$x = 48{,}7 \text{ g}$$

Conformément aux données du problème, la masse du sel anhydre est égale à 3 % de la masse de la solution:

3 % de la masse de la solution = 48,7 g

100 % de la masse de la solution = x g

$$x = 1623 \text{ g}$$

EXEMPLE 2. Combien de grammes de solution à 5 % de KOH peut-on préparer avec 100 g d'eau?

Réponse. Dans le cas envisagé, 100 g d'eau correspondent à 95 % de la masse totale de la solution. D'où la masse de la solution:

$$100 \cdot 100/95 = 105{,}2 \text{ g}$$

4° *Calcul de la masse du soluté ou du solvant à prendre pour préparer la solution d'une concentration déterminée.*

EXEMPLE 1. Combien de grammes de HCl doit-on dissoudre dans 250 g d'eau pour obtenir une solution à 10 % de HCl?

Réponse. 250 g d'eau constituent 90 % de la masse de la solution et la masse de HCl est égale à 10 % de la masse de la solution, soit

$$250 \cdot 10/90 = 27{,}7 \text{ g}$$

EXEMPLE 2. Dans combien d'eau faut-il dissoudre 100 g de $MgSO_4 \cdot 7H_2O$ pour obtenir une solution renfermant 5 % de sel anhydre?

Réponse. 100 g de $MgSO_4 \cdot 7H_2O$ renferment 48,84 g de $MgSO_4$ et 51,16 g d'eau. Il est donné que 48,84 g de sel constituent 5 % de la masse de la solution, la masse du solvant étant égale à

$$48{,}84 \cdot 95/5 = 928 \text{ g}$$

Il reste donc de prendre 928—51,2 = 876,8 g d'eau.

On peut trouver d'abord la masse globale de la solution:

$$48{,}84 \cdot 100/5 = 976{,}8 \text{ g}$$

et puis la masse du solvant:

$$976{,}8 - 100 = 876{,}8 \text{ g}$$

5° *Calculs par utilisation de la densité des solutions.* **Le volume d'une solution est égal à la masse divisée par sa densité.**

EXEMPLE 1. Combien de grammes de solution à 10 % de H_2SO_4 faut-il pour une réaction d'échange avec 100 ml de solution à 13,7 % de Na_2CO_3 (la densité de cette solution $\rho = 1{,}145$ g/cm³)?

Réponse. 100 ml de solution ont une masse de 114,5 g, dont $114{,}5 \cdot 0{,}137 = 15{,}68$ g de Na_2CO_3. L'équation de la réaction

$$Na_2CO_3 + H_2SO_4 = Na_2SO_4 + CO_2 + H_2O$$

nous permet de trouver la quantité nécessaire de l'acide sulfurique:

$$15{,}68 \cdot 98{,}06/106 = 14{,}5 \text{ g}$$

Enfin, on passe à la solution titrant 10 % de H_2SO_4:

$$14{,}5 \cdot 100/10 = 145 \text{ g}$$

EXEMPLE 2. Combien de millilitres de solution à 9,5 % de Na_2CO_3 ($\rho = 1{,}10$ g/cm³) faut-il ajouter à 100 g d'eau pour obtenir une solution à 3 %?

Réponse. Désignons le volume cherché par x ml. Sa masse est alors égale à $x \cdot 1{,}10$ g et la masse de Na_2CO_3 qui y est contenu à $x \cdot 1{,}10 \cdot 0{,}095$ g. Conformément aux données du problème, la masse du soluté constitue 3 % de la masse de la solution obtenue ($1{,}10\,x + 100$):

$$\frac{1{,}10 \cdot 0{,}095\,x}{1{,}10\,x + 100} = 0{,}03$$

D'où $x \approx 42$ ml.

EXEMPLE 3. Combien de millilitres de solution à 35 % d'ammoniac ($\rho = 0{,}94$ g/cm³) faut-il prendre pour préparer 33 g de $(NH_4)_2SO_4$?

Réponse. De l'équation de la réaction

$$2NH_3 + H_2SO_4 = (NH_4)_2SO_4$$

on déduit la masse de l'ammoniac:

$$34 \cdot 33/132 = 8{,}5 \text{ g}$$

puis la masse et le volume de sa solution à 35 %:

$$\frac{8{,}5 \cdot 100}{35} \text{ g}, \quad \text{soit } \frac{8{,}5 \cdot 100}{35 \cdot 0{,}94} = 25{,}8 \text{ ml}$$

EXEMPLE 4. Combien de millilitres de solution à 32,5 % de NH_3 ($\rho = 0{,}888$ g/cm³) doit-on prendre pour préparer du sulfate d'ammonium $(NH_4)_2SO_4$ avec 250 ml de solution à 27,3 % de H_2SO_4 ($\rho = 1{,}2$ g/cm³)?

Réponse. On trouve la masse de la solution d'acide: $250 \cdot 1{,}2 = 300$ g. La solution renferme $300 \cdot 0{,}273 = 81{,}9$ g de H_2SO_4. On tire de l'équation

$$2NH_3 + H_2SO_4 = (NH_4)_2SO_4$$

la masse de l'ammoniac ayant réagi:

$$\frac{34{,}06 \cdot 81{,}9}{98{,}08} \text{ g}$$

A cette quantité d'ammoniac correspondent:

$$\frac{34{,}06 \cdot 81{,}9 \cdot 100}{98{,}08 \cdot 32{,}5} \text{ g}, \quad \text{soit } \frac{34{,}06 \cdot 81{,}09 \cdot 100}{98{,}08 \cdot 32{,}5 \cdot 0{,}888} = 98{,}6 \text{ ml}$$

de solution titrant 32,5 % en ammoniac.

Equivalent et masse équivalente des éléments et des combinaisons. Comme nous l'avons déjà dit, on appelle *masse équivalente* la masse d'un équivalent (nombre proportionnel) d'un corps (en g/mol ou kg/mol). On calcule la masse équivalente d'un élément donné en considérant ses combinaisons avec d'autres éléments, par exemple chlore, brome ou soufre, de masse équivalente connue.

Les éléments se combinent ou se substituent les uns aux autres dans les quantités égales ou proportionnelles à leurs équivalents. La valeur de l'équivalent d'un élément combiné peut varier en fonction de la nature de la transformation qu'il subit en se combinant chimiquement. Ainsi, lorsque H_2S se forme à partir de ses éléments ($H_2 + S = H_2S$), la masse équivalente du soufre est égale à 16 g/mol, son équivalent valant 1/2 de mole; par contre, lors de la formation de SO_2 ($S + O_2 = SO_2$) sa masse équivalente est égale à 8 g/mol et l'équivalent à 1/4 de mole. Pour juger de l'équivalent et de la masse équivalente d'un élément, il faut, évidemment, partir d'une combinaison quelconque de cet élément. D'où la règle:

La masse équivalente d'un élément est égale à la masse molaire des atomes de cet élément, divisée par sa valence dans la combinaison chimique considérée.

EXEMPLE 1. 0,304 g de magnésium ont déplacé 0,0252 g d'hydrogène. Calculer la masse équivalente E du magnésium.

Réponse. Les masses des éléments combinés étant proportionnelles à leurs masses équivalentes, on peut établir la proportion

0,304 g de Mg ont déplacé 0,0252 g de H

E g/mol de Mg correspondent à 1 g/mol de H

D'où $E = 12,06$ g/mol.

EXEMPLE 2. Trois combinaisons oxygénées du chrome renferment respectivement 48; 31,58 et 23,53 % d'oxygène. Déterminer les masses équivalentes E du chrome pour chacune de ces combinaisons si la masse équivalente de l'oxygène est égale à 8 g/mol.

Réponse. Dans la première combinaison

48 g d'oxygène sont combinés à 52 g de chrome

8 g/mol d'oxygène correspondent à E_1 g/mol de chrome

D'où $E_1 = 8,67$ g/mol.

On tire des proportions analogues pour la deuxième et la troisième combinaison:

$$E_2 = \frac{68,42 \cdot 8}{31,58} = 17,38 \text{ g/mol} \qquad E_3 = \frac{76,47 \cdot 8}{23,53} = 26,0 \text{ g/mol}$$

Les masses équivalentes du chrome dans ses oxydes sont entre elles comme les nombres 8,67 : 17,38 : 26 = 1 : 2 : 3, ce qui montre l'existence d'une corrélation entre la loi des nombres proportionnels et celle des proportions multiples.

L'*équivalent d'un acide* est la quantité de cet acide qui renferme un équivalent d'hydrogène pouvant être substitué par un métal.

EXEMPLE. On a déplacé 0,0403 g d'hydrogène de 1,8 g d'acide. Trouver l'équivalent de l'acide.

Réponse. On déduit l'équivalent de l'acide de la proportion

0,043 g d'hydrogène tirés de 1,8 g d'acide

1,008 g d'hydrogène tirés de x g d'acide

D'où $x = 45$ g.

Les équivalents des acides HCl, HNO_3, CH_3COOH sont numériquement égaux à leurs masses molaires (respectivement 36,46; 63,01 et 60,03 g), car ils renferment chacun une mole d'atomes d'hydrogène remplaçable par un métal. L'équivalent d'un acide peut donc être calculé en divisant sa masse molaire par sa basicité.

L'*équivalent d'une base* est sa quantité qui réagit avec un équivalent d'acide. L'équivalent de $NaOH$ est numériquement égal à sa masse molaire (40 g), alors que les équivalents de $Ca(OH)_2$ et d'$Al(OH)_3$ valent respectivement 1/2 et 1/3 de leurs masses molaires (37 et 26 g). Ainsi, l'équivalent d'une base peut être trouvé en divisant sa masse molaire par la valence du métal ou, ce qui revient au même, par l'acidité de la base.

Pour la même raison, l'*équivalent d'un sel* est trouvé en tant que le résultat de la division de sa masse molaire par le produit du nombre des ions métalliques par la valence du métal. Ainsi, les équivalents des sels $NaCl$, KNO_3 sont les mêmes que leurs masses molaires, tandis que pour $MgSO_4$, $AlCl_3$, $Al_2(SO_4)_3$ les équivalents correspondent respectivement à 1/2, 1/3 et 1/6 de leurs masses molaires.

Les équivalents des composés chimiques peuvent aussi avoir des valeurs variables. Dans ces cas, la valeur de l'équivalent du composé chimique est déterminée par le caractère de sa transformation, ce qui peut être illustré par quelques exemples de formation et de comportement de sels acides et basiques. Ainsi, les équivalents de H_2SO_4, $KHSO_4$, $Cu(OH)_2$ et $Cu(OH)Cl$ valent 1/2 de leurs moles respectives dans les réactions

$$H_2SO_4 + 2KOH = K_2SO_4 + 2H_2O$$

$$KHSO_4 + BaCl_2 = BaSO_4 + KCl + HCl$$

$$Cu(OH)_2 + 2HCl = CuCl_2 + 2H_2O$$

$$Cu(OH)Cl + H_2S = CuS + HCl + H_2O$$

Dans les réactions

$$H_2SO_4 + KOH = KHSO_4 + H_2O$$

$$KHSO_4 + KOH = K_2SO_4 + H_2O$$

$$Cu(OH)_2 + HCl = Cu(OH)Cl + H_2O$$

$$Cu(OH)Cl + HCl = CuCl_2 + H_2O$$

les valeurs des équivalents de ces mêmes composés coïncident avec leurs masses molaires.

Expression de la concentration des solutions en unités de normalité et de molarité. Conversion réciproque des différentes unités relatives à la concentration. On appelle *molarité* d'une solution le nombre de moles de soluté que contient 1 litre de cette solution. Lorsqu'un litre de solution renferme une mole de soluté, une telle solution est dite *molaire*. Les solutions qui contiennent dans 1 litre des fractions de mole (0,1 ; 0,2 ; 0,01 ; 0,001) sont respectivement décimolaire (0,1 M), didécimolaire (0,2 M), centimolaire (0,01 M), millimolaire (0,001 M), et ainsi de suite. Les solutions dont le litre renferme 1, 3, 4, . . . moles de soluté, sont dimolaire (2 M), trimolaire (3 M), tétramolaire (4 M), etc.

Le nombre d'équivalents-grammes de soluté par litre de solution exprime la *concentration équivalente* (la *normalité*) d'une solution. Un corps qui possède une bonne solubilité et un petit équivalent peut donner des solutions de concentration équivalente élevée.

On appelle *normale* une solution dont 1 litre renferme 1 équivalent-gramme de soluté. Les solutions contenant dans un litre des fractions d'équivalent, par exemple, 0,1 ; 0,2 ; 0,02 ; 0,001, sont dites respectivement décinormale (0,1 N), didécinormale (0,2 N), dicentinormale (0,02 N), millinormale (0,001 N) et celles qui contiennent 2, 3, 4 et plus d'équivalents sont respectivement dinormale, trinormale, tétranormale, etc.

En passant de la concentration molaire à la concentration équivalente et *vice versa*, il faut tenir compte du nombre d'équivalents faisant partie d'une mole de corps concerné. Dans le cas des solutions des composés du type HCl, HNO_3, KOH et autres, pour lesquels l'équivalent coïncide avec 1 mole, la molarité et la normalité des solutions se trouvent confondues.

Chez les composés du type $CaCl_2$, H_2SO_4, $Ba(OH)_2$, l'équivalent vaut 0,5 mole. Les solutions normales de ces corps sont donc 0,5 M et leurs solutions molaires sont dinormales. Une solution 7,5 M de H_3PO_4 est 22,5 N et la solution 1,2 N d'$Al_2(SO_4)_3$ est en même temps une solution 0,2 M.

Lorsqu'on passe des concentrations exprimées en pourcentage aux concentrations équivalentes et molaires, on a à tenir compte de la densité des solutions.

EXEMPLE 1. Déterminer les concentrations molaire et équivalente d'une solution à 49 % de H_3PO_4 ($\rho = 1.33$ g/cm^3).

Réponse. La masse d'un litre de solution est égale à 1330 g et renferme $1330 \cdot 0{,}49 = 651{,}7$ g de H_3PO_4, soit

$$1330 \cdot 0{,}49/98 = 6{,}65 \text{ mol}$$

Il s'agit donc d'une solution 6,65 M. Pour passer à la concentration équivalente, il faut tenir compte du fait que la solution molaire de H_3PO_4 correspond à sa solution trinormale. La normalité de la solution 6,65 M de H_3PO_4 vaut donc 19,95 N ($6{,}65 \cdot 3$).

EXEMPLE 2. Calculer le pourcentage de H_2SO_4 dans sa solution 5 M ($\rho = 1,29$ g/cm³).

Réponse. 1 litre de solution a une masse de 1290 g et renferme 98,08·5 = = 490,4 g de H_2SO_4. Par conséquent, la solution contient:

$$490,4 \cdot 100/1290 = 38\ \%\ \text{de}\ H_2SO_4$$

L'emploi des concentrations équivalentes simplifie considérablement les calculs. On sait que les corps se combinent dans des quantités proportionnelles à leurs équivalents. Cela veut dire, par exemple, que 1 équivalent de $BaCl_2$ fait précipiter, d'une solution d'acide sulfurique, 1 équivalent de $BaSO_4$ en laissant en solution 1 équivalent de HCl. En réagissant avec une solution d'$AgNO_3$, 1 équivalent de $BaCl_2$ fait précipiter 1 équivalent d'AgCl laissant à l'état dissous un équivalent de $Ba(NO_3)_2$. Les solutions de même normalité renfermant le même nombre d'équivalents, leurs volumes réagissent dans le rapport 1 : 1.

C'est ainsi qu'un litre de solution normale de H_2SO_4 doit être additionné d'un litre de solution normale de $BaCl_2$ si l'on veut que $BaSO_4$ précipite complètement. On obtient le même résultat en ajoutant 0,5 l de solution 2 N ou 0,25 l de solution 4 N de $BaCl_2$, et ainsi de suite. Si l'on emploie des solutions plus diluées, la précipitation de 1 équivalent de $BaSO_4$ demandera 2 l de solution 0,5 N, 4 l de solution 0,25 N ou 10 l de solution 0,1 N de $BaCl_2$.

Le produit de la normalité d'une solution par son volume en litres fournit le nombre total d'équivalents contenu dans ce volume de la solution. En désignant les normalités de deux solutions en réaction par N_1 et N_2 et leurs volumes par V_1 et V_2, on trouve que

$$N_1V_1 = N_2V_2, \quad \text{soit} \quad \frac{N_1}{N_2} = \frac{V_2}{V_1}$$

c'est-à-dire que les *volumes de deux solutions en réaction sont inversement proportionnels à leurs concentrations équivalentes.*

Le fait que l'emploi des concentrations équivalentes simplifie les calculs est illustré par les exemples suivants.

EXEMPLE 1. Combien de grammes de Na_2CO_3 peut-on décomposer par l'action de 100 ml de solution 4 N de HCl?

Résolution détaillée.

1° Calcul de la masse de HCl contenue dans 100 ml de solution 4 N:

1000 ml de solution 4 N renferment 36,46·4 g de HCl

100 ml de solution 4 N renferment x g de HCl

$$x = 36,46 \cdot 4 \cdot 0,1\ \text{g}$$

2° Calcul de la masse du carbonate de sodium décomposé. En partant de l'équation de la réaction

$$Na_2CO_3 + 2HCl = 2NaCl + H_2O + CO_2$$

on trouve:

Décomposition de 106 g de Na_2CO_3 due à 36,46·2 g de HCl
Décomposition de y g de Na_2CO_3 due à 36,46·0,4 g de HCl

$$y = 21{,}2 \text{ g}$$

Résolution simplifiée. 100 ml de solution 4 N de HCl contiennent 0,4 équivalent de HCl. Pour réagir avec cette quantité de HCl, il faut la même quantité de Na_2CO_3 (en équivalents). 1 équivalent de Na_2CO_3 vaut 0,5 mol, soit 53 g, alors 0,4 équivalent est égal à 53·0,4 = 21,2 g de Na_2CO_3.

EXEMPLE 2. Combien de litres de solution 0,1 N d'$AgNO_3$ faut-il pour effectuer une réaction d'échange avec 0,5 l de solution 0,3 N d'$AlCl_3$?

Résolution détaillée.

1° Calcul de la masse d'$AlCl_3$ en solution: 0,5 l de solution 0,3 N renferme:

$$133{,}3 \cdot 0{,}5 \cdot 0{,}3/3 \text{ g}$$

2° Calcul de la masse d'$AgNO_3$ à l'aide de l'équation de la réaction

$$3AgNO_3 + AlCl_3 = 3AgCl\downarrow + Al(NO_3)_3$$

133,3 g d'$AlCl_3$ réagissent avec 170·3 g d'$AgNO_3$

$\frac{133{,}3 \cdot 0{,}5 \cdot 0{,}3}{3}$ g d'$AlCl_3$ réagissent avec x g d'$AgNO_3$

$$x = 170 \cdot 0{,}5 \cdot 0{,}3 \text{ g}$$

3° Calcul du volume d'une solution 0,1 N d'$AgNO_3$:

1 l de solution 0,1 N contient 170·0,1 g d'$AgNO_3$
y l de solution 0,1 N contiennent 170·0,5·0,3 g d'$AgNO_3$

$$y = 1{,}5 \text{ l}$$

Résolution simplifiée. On dénombre dans 0,5 l de solution 0,3 N d'$AlCl_3$ 0,5·0,3 = 0,15 équivalent d'$AlCl_3$. Pour réagir avec cette quantité d'$AlCl_3$, on a besoin de la même quantité d'$AgNO_3$ (en équivalents), soit 0,15. Un litre de solution d'$AgNO_3$ renferme 0,1 équivalent et 1,5 l 0,15 équivalent. On aboutit au même résultat en utilisant la formule

$$\frac{V_{AgNO_3}}{V_{AlCl_3}} = \frac{N_{AlCl_3}}{N_{AgNO_3}}, \quad \text{soit} \quad V_{AgNO_3} = \frac{0{,}5 \cdot 0{,}3}{0{,}1} = 1{,}5 \text{ l}$$

En mélangeant des solutions à concentrations équivalentes différentes, on obtient une solution dont la concentration est définie par le nombre total d'équivalents dans 1 l de solution. Ainsi, si l'on mélange 5 l de solution 4 N de HNO_3 et 2 l de solution 0,5 N, le volume total s'élèvera à 7 l et le nombre total d'équivalents à 5·4 + + 2·0,5 = 21. La solution résultante sera donc trinormale.

Strictement parlant, le volume de la solution résultant de la dilution d'une solution concentrée avec une solution moins concentrée ou de l'eau n'est pas égal à la somme des volumes concernés, mais, lors d'un calcul approché, on peut négliger la variation du volume total après mélange.

Certains des problèmes semblables, relatifs au mélange de solutions, sont aisés à résoudre à l'aide d'une équation à une inconnue.

EXEMPLE. Combien de litres de solution 6 N de NaOH doit-on ajouter à 4,5 de solution 0,8 N de KOH pour que la solution mélangée soit dinormale?

Réponse. 4,5 l de solution 0,8 N renferment 4,5·0,8 = 3,6 équivalents de KOH. Si l'on y ajoute x l de solution 6 N de NaOH, le nombre total d'équivalents égalera $3,6 + 6x$, le volume total étant égal à $4,5 + x$ (en l). Comme il découle des données du problème, chaque litre de la solution mélangée doit comporter 2 équivalents, soit

$$\frac{6x+3,6}{4,5+x}=2$$

D'où $x = 1,35$ l.

Equivalents et normalité des solutions des oxydants et des réducteurs. Comme nous l'avons déjà dit, les équivalents des éléments et de leurs combinaisons sont fonction du caractère des réactions chimiques auxquelles ils participent. Un même élément ou une même combinaison peuvent présenter une valeur variable de leur équivalent suivant le type de la réaction. Cela est vrai, notamment, pour les corps qui interviennent dans les réactions d'oxydoréduction. Ainsi, HI est oxydé en iode élémentaire par des sels de fer (III) suivant la réaction

$$2HI + 2FeCl_3 = I_2 + 2FeCl_2 + 2HCl$$
$$2I^- - 2e = I_2$$

Dans cette réaction, l'équivalent du réducteur HI est égal à sa masse molaire, car l'ion négatif I^- perd un électron en se transformant en iode élémentaire.

Si l'on ajoute un excès d'eau chlorée à une solution aqueuse de HI, la réaction conduira à la formation d'acide iodique suivant l'équation

$$HI + 3Cl_2 + 3H_2O = HIO_3 + 6HCl$$
$$I^- + 3H_2O - 6e = IO_3^- + 6H^+$$

Dans ce cas, l'équivalent de HI vaut 1/6 de sa masse molaire.

L'équivalent d'un oxydant (d'un réducteur) est égal à sa masse molaire divisée par le nombre d'électrons qu'une molécule d'oxydant (de réducteur) gagne (perd) au cours de la réaction d'oxydoréduction considérée.

EXEMPLE 1. Calculer l'équivalent de $FeCl_2$ réducteur.

Réponse. Vu que l'ion Fe^{2+} perd un électron au cours de l'oxydation en se transformant en ion Fe^{3+}, l'équivalent de $FeCl_2$ est égal à la masse molaire du sel, soit 126,8 g/mol.

EXEMPLE 2. Quelle fraction d'équivalent vaut 0,971 g de K_2CrO_4 oxydant?

Réponse. En agissant comme oxydant, K_2CrO_4 fixe trois électrons et se transforme en un composé comportant un ion Cr^{3+}. L'équivalent de K_2CrO_4 est égal à M/3, soit 194,2/3 g, et 0,971 g vaut 0,971·3/194,2 = 0,015 équivalent.

EXEMPLE 3. Combien de grammes de $FeSO_4$ peut-on oxyder en présence de H_2SO_4 à l'aide de 100 ml de solution 0,25 N de K_2CrO_4?

Réponse. 100 ml de solution 0,25 N de K_2CrO_4 renferment 0,025 équivalent d'oxydant qui peut oxyder 0,025 équivalent de réducteur. Comme l'équivalent du réducteur $FeSO_4$ est égal à sa masse molaire ($Fe^{2+} - e = Fe^{3+}$), soit 151,9, la masse cherchée égalera 151,9·25/1000 = 3,8 g.

La concentration équivalente (la normalité) d'une solution d'oxydant ou de réducteur est également donnée par le nombre d'équivalents que contient 1 litre de solution.

§ **43. Diffusion et osmose. Pression osmotique des solutions.** Certaines propriétés des solutions diluées des non-électrolytes se prêtent à une description quantitative et peuvent être exprimées sous forme de lois.

Soit une solution concentrée d'un corps quelconque, placée dans un récipient cylindrique. Versons par-dessus, en prenant toutes les précautions pour éviter le mélange, une couche de solution plus diluée ou de solvant. Après un certain temps, la concentration en corps dissous deviendra la même en tout point de la solution. Cette égalisation progressive de la concentration est due à la tendance des particules des deux constituants de la solution— solvant et soluté — à se répartir uniformément dans tout le volume de la solution. Vu la tendance générale à accroître le désordre, ces particules se déplacent en direction des concentrations plus faibles. Les particules du soluté se placent parmi les particules du solvant et celles du solvant parmi celles du soluté. Ce phénomène, dû à l'agitation thermique des molécules, est appelé *diffusion*.

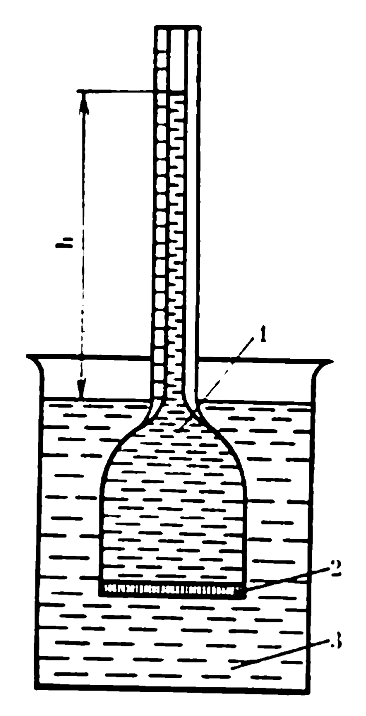


Fig. 45. Osmomètre élémentaire :
1 — solution sucrée ; *2* — membrane semi-perméable ; *3* — eau

Considérons maintenant un cas particulier de la diffusion, lorsque la solution et le solvant ou bien deux solutions de concentrations différentes sont séparés par une cloison perméable aux molécules du solvant et imperméable aux molécules du corps dissous: c'est ce qu'on appelle *membrane semi-perméable.* On l'utilise dans l'appareil appelé *osmomètre.*

L'osmomètre élémentaire (fig. 45) est constitué par un tube en verre (il vaut mieux qu'il soit gradué) dont le bout élargi est fermé avec une membrane semi-perméable (un tissu animal ou bien de la cellophane, film macromoléculaire spécialement traité). On verse dans le tube une solution quelconque, du sucre dans l'eau par exemple. Après avoir noté le niveau du liquide dans le tube, on le plonge dans

le solvant (eau dans ce cas particulier) de façon à faire coïncider les niveaux des deux liquides. Au bout d'un temps, le liquide dans le tube se met à monter pour atteindre une certaine hauteur (h). Cette montée du liquide dans le tube est provoquée par l'osmose.

L'*osmose* est une diffusion unilatérale à travers une membrane semi-perméable. Comme on peut le voir sur la figure 46, les molécules d'eau qui passent par unité de temps du solvant vers la solution sont plus nombreuses que celles qui suivent le trajet inverse.

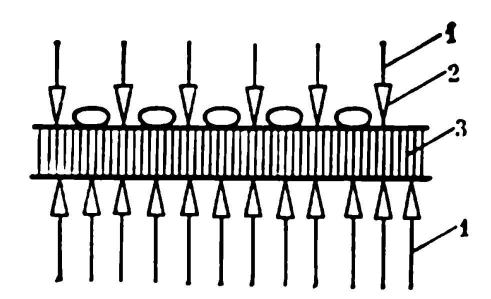


Fig. 46. Pénétration des molécules d'eau à travers une membrane semi-perméable :
1 — molécules d'eau ; *2* — molécules de sucre ; *3* — membrane

Dans le solvant, la concentration en ses propres molécules est plus élevée que dans la solution qui renferme, en plus du solvant, les molécules du corps dissous. Le déplacement des molécules de solvant vers la solution (de l'endroit où leur concentration est plus élevée vers l'endroit où elle l'est moins) est donc dû à la tendance à augmenter le désordre. De plus, il ne faut pas oublier que les molécules de solvant sont retenues dans la solution par les forces de solvatation qui les attachent aux particules du corps dissous et qui sont sûrement plus puissantes que les forces d'interaction entre les particules du solvant.

L'osmose rend la solution plus diluée, mais sa concentration en molécules de solvant reste néanmoins inférieure à celle du solvant même. Pourtant, la pression hydrostatique supplémentaire exercée sur les molécules du solvant dans le récipient intérieur (elle est due à la différence de niveaux entre les récipients, désignée par h) rend égale la vitesse de pénétration à travers une membrane semi-perméable dans les deux sens.

Lorsque le liquide dans le tube a cessé de monter, cela veut dire que le système est parvenu à l'état d'équilibre : désormais le même nombre de molécules traversent la membrane dans les deux sens opposés (du solvant vers la solution et de la solution vers le solvant). Plus la concentration en corps dissous est élevée, plus les molécules de solvant ont tendance à diluer la solution en pénétrant à travers la membrane et la hauteur de la colonne de liquide nécessaire pour arrêter l'osmose est d'autant plus importante.

Ainsi, en présence d'une membrane séparatrice, l'équilibre entre la solution et le solvant n'est possible que lorsqu'une certaine pression supplémentaire, dite *pression osmotique*, est appliquée à la membrane du côté de la solution. Soulignons que la pression osmotique n'apparaît que dans un système constitué de solvant, de solution et d'une membrane semi-perméable.

Il existe une multitude de membranes semi-perméables naturelles d'origine animale ou végétale: membranes cellulaires, parois des vaisseaux sanguins, du tube digestif, des hématies... L'osmose est donc d'une importance capitale pour les phénomènes biologiques: elle règle les processus d'absorption et de sécrétion, d'alimentation radiculaire, etc.

En pratique, on utilise habituellement des membranes semi-perméables artificielles, dont la meilleure est un sel de composition $Cu_2[Fe(CN)_6]$. On le prépare suivant la réaction

$$K_4[Fe(CN)_6] + 2CuSO_4 = Cu_2[Fe(CN)_6]\downarrow + 2K_2SO_4$$

conduite dans les pores d'un récipient en porcelaine non cuite qui sert de charpente ou support. Pour mesurer la pression osmotique, ce récipient est rempli de solution à tester, raccordé à un manomètre et plongé dans un autre récipient rempli d'eau.

La détermination de la pression osmotique des solutions en fonction de la variation de concentration et de température a permis de constater que, bien qu'il y ait des différences notables entre la pression osmotique et la pression gazeuse, l'aspect quantitatif de ces deux phénomènes présente une certaine analogie et toutes les lois relatives à la pression gazeuse se trouvent applicables à la pression osmotique.

Par analogie avec la pression gazeuse, la pression osmotique d'une solution diluée est proportionnelle à la concentration de la solution: en d'autres termes, elle monte lorsque la concentration en corps dissous croît et elle baisse lorsque cette concentration diminue. Vu que la concentration est inversement proportionnelle au volume, la pression osmotique obéit à la loi de Boyle-Mariotte.

De même que la pression gazeuse, la pression osmotique augmente avec la température: elle est proportionnelle à la température absolue de la solution (loi de Gay-Lussac).

Si l'on compare les pressions osmotiques de deux solutions de non-électrolytes de même molarité, on les trouvera égales lorsque la température est la même. Les solutions caractérisées par une pression osmotique identique sont dites *isotoniques*. Inversement, lorsque les solutions de deux ou plusieurs corps sont isotoniques, on peut affirmer que leurs concentrations molaires sont identiques. Ainsi, la loi d'Avogadro est également applicable à la pression osmotique des solutions.

12—01151

L'analogie quantitative entre la pression gazeuse et la pression osmotique a trouvé son expression la plus complète dans la loi de Van't Hoff :

La pression osmotique d'une solution diluée est numériquement égale à la pression qu'exercerait une quantité donnée de corps dissous, occupant sous forme de gaz, à température donnée, un volume égal au volume de la solution.

La pression osmotique étant décrite par une loi relative aux gaz, on peut étendre à son calcul l'équation d'état des gaz parfaits $PV = RT$, après l'avoir légèrement modifiée. Dans cette équation, V est le volume de la solution qui renferme 1 mole de corps dissous. Par conséquent, la concentration molaire de la solution C vaut $1/V$. Alors l'expression qui sert à calculer la pression osmotique prend la forme :

$$P_{osm} = CRT$$

En remplaçant C par le rapport m/M où m est la masse du soluté dans 1 litre de solution et M est la masse molaire du soluté, on a :

$$P_{osm} = \frac{m}{M} RT$$

Dans l'organisme des mammifères et de l'homme, la pression osmotique vaut environ 0,8 MPa, chez les poissons à squelette osseux entre 1 et 1,5 MPa, chez les plantes des prés entre 0,5 et 1,0 MPa et chez les halophytes entre 6,0 et 8,0 MPa.

A l'époque où les Egyptiens construisaient leurs pyramides, il n'existait pas encore de matières explosives. Les Egyptiens se servirent donc, sans le savoir, du phénomène d'osmose. On pratiquait dans la roche une ouverture où l'on enfonçait un coin en bois. Arrosé d'eau, ce coin gonflait peu à peu et finalement écartait les parois rocheuses. Le gonflement du coin était dû à la pénétration osmotique de l'eau dans les cellules des tissus ligneux.

§ 44. Diminution de la tension de vapeur des solutions. Loi de Raoult. Au-dessus de tout liquide (solvant ou solution), il existe une certaine pression due à la vapeur qui sature l'espace environnant. Cette pression caractérise l'état d'équilibre entre la phase liquide et les molécules de solvant qui se trouvent au-dessus. Nous ne considérons dans ce cas que les solutions de corps non fugitifs dont la tension de vapeur est déterminée par une certaine concentration des molécules de solvant, la concentration en molécules de corps dissous étant pratiquement nulle ou, en tout cas, négligeable.

La tension de vapeur de ces solutions est inférieure à la tension de vapeur du solvant à la même température. Cette diminution de la tension de vapeur est due au fait que la surface de la solution, à la différence de celle du solvant, est partiellement occupée par les molécules du corps dissous non volatil. Cela provoque une diminution du nombre de molécules de solvant évaporées par unité de

temps, alors que le nombre des molécules qui quittent la phase gazeuse pour se déposer à la surface de la solution demeure inchangé, car la surface totale de la solution reste la même.

En plus de cela, il faut tenir compte des forces de solvatation qui agissent entre les molécules du solvant et du corps dissous. Ces forces sont supérieures à celles qui assurent la cohésion intermoléculaire dans le solvant, d'où une moindre tendance des molécules du solvant à passer à l'état gazeux.

Ainsi, l'addition à un solvant de tout corps non volatil soluble dans ce solvant et qui forme effectivement une solution, provoque la rupture de l'équilibre entre le solvant et sa vapeur saturée en conduisant à un nouvel équilibre où la tension de vapeur de la solution sera quelque peu inférieure à la tension de vapeur du solvant à la même température.

Si l'on désigne par p_0 la tension de vapeur du solvant et par p la tension de vapeur de la solution, la différence $p_0 - p = \Delta p$ correspond à la diminution de la tension de vapeur. En rapportant cette différence à la tension de vapeur du solvant, on obtient ce qu'on appelle *abaissement relatif de la tension de vapeur du solvant*:

$$\frac{p_0 - p}{p_0} \quad \text{ou} \quad \frac{\Delta p}{p_0}$$

Selon la loi de Raoult, l'abaissement relatif de la tension de vapeur du solvant est égal au rapport du nombre de moles n du corps dissous au nombre total de moles $N + n$ dans la solution (soluté + solvant):

$$\frac{p_0 - p}{p_0} = \frac{n}{N + n} \quad \text{ou} \quad \frac{\Delta p}{p_0} = \frac{n}{N + n}$$

Le rapport $n/(N + n)$ est appelé *fraction molaire* du soluté, d'où une autre formulation de la loi de Raoult:

L'abaissement relatif de la tension de la vapeur saturée du solvant au-dessus de la solution est égal à la fraction molaire du corps dissous.

En partant des équations ci-dessus, on peut calculer:

$$p = p_0 \frac{N}{N + n} \quad \text{et} \quad \Delta p = p_0 \frac{n}{N + n}$$

Parallèlement à l'abaissement de la tension de vapeur, on voit varier la température d'ébullition et le point de congélation: la solution bout plus haut et se congèle plus bas que le solvant correspondant.

On sait que la tension de vapeur d'un liquide en ébullition devient égale à la pression extérieure. La tension de vapeur de la solution est plus basse que celle du solvant pur: c'est, probablement, pour cette raison que la solution doit être portée à une température

plus élevée afin que sa tension de vapeur atteigne le niveau de la pression extérieure et que la solution puisse bouillir.

Le diagramme de la figure 47 présente la corrélation entre les grandeurs mentionnées pour le cas de l'eau et des solutions aqueuses. Le point A du diagramme répond à la tension de vapeur de l'eau et de la glace à 0 °C, la courbe AB à la variation de la tension de vapeur

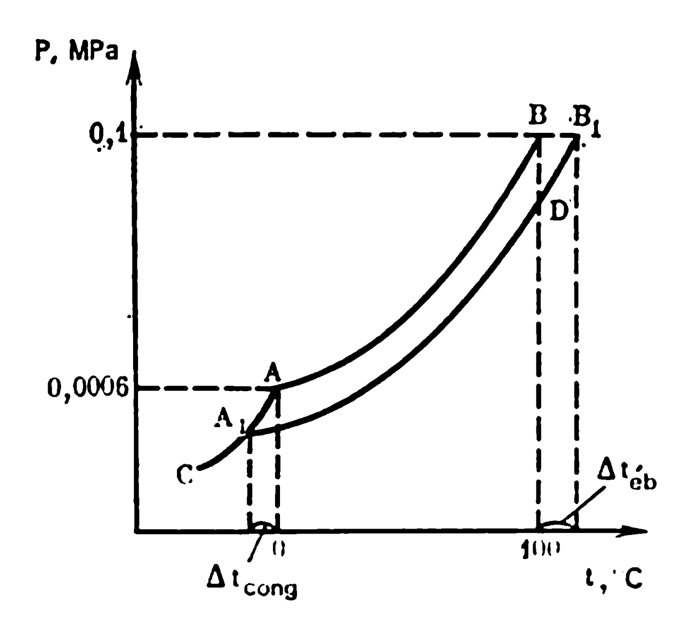


Fig. 47. Pression de la vapeur au-dessus de l'eau pure et au-dessus d'une solution en fonction de la température

de l'eau entre 0 et 100 °C, le segment AC à la variation de la tension de vapeur de la glace, lorsque la température baisse au-dessous de zéro, et la courbe A_1B_1 à la variation de la tension de vapeur d'une solution aqueuse entre la température de congélation et la température d'ébullition. A chaque température donnée, la tension de vapeur de la solution s'avère inférieure à la tension de vapeur du solvant, voilà pourquoi tous les points de la courbe A_1B_1 sont situés plus bas que les points correspondants de la courbe AB.

Le diagramme met en évidence le fait que la tension de vapeur de la solution à 100 °C reste inférieure à la pression atmosphérique extérieure (point D) *. La solution ne bout pas à cette température. La tension de vapeur n'atteint la valeur de la pression atmosphérique qu'au point B_1, c'est-à-dire à une température plus élevée $(100 + \Delta t_{éb})$ °C qui est la température d'ébullition de la solution. Le diagramme montre également que des cristaux de glace n'apparaîtront dans la solution que lorsque cette dernière aura été refroidie jusqu'à une certaine température inférieure au point de congélation

* Cette différence est moins importante que celle montrée sur la figure. Afin de mieux mettre en évidence l'existence de cet écart, on n'a pas respecté les proportions.

de l'eau (Δt_{cong}). Alors la solution et la glace auront la même tension de vapeur et pourront donc coexister en équilibre (point A_1). Ainsi, les limites de l'état liquide de la solution s'étendent, par rapport au solvant, d'un nombre de degrés égal à la somme de l'accroissement de la température d'ébullition de la solution $\Delta t_{éb}$ et de l'abaissement de sa température de congélation Δt_{cong}.

Les valeurs des grandeurs $\Delta t_{éb}$ et Δt_{cong} sont proportionnelles à la molalité * de la solution. Les solutions molales de différents corps (non-électrolytes) présentent une valeur de l'accroissement de la température d'ébullition et une valeur de l'abaissement de la température de congélation caractéristiques de chaque solvant donné. La première grandeur est dite *constante ébullioscopique du solvant* $E_{éb}$ et la seconde, *constante cryoscopique du solvant* E_{cong}.

On détermine les deux constantes (*Tableau 14*) en partant des données expérimentales relatives à $\Delta t_{éb}$ et Δt_{cong} pour les solutions

Tableau 14

Caractéristiques relatives à l'ébullition et la congélation de quelques solvants

Solvant	$t_{éb}$, °C	$E_{éb}$, °C/mol	t_{cong}, °C	E_{cong}, °C/mol
Eau	100	0,52	0	1,86
Benzène	80,2	2,53	5,4	5,12
Acide acétique	118,1	2,93	17,0	3,9
Acétone	56,0	1,71		
Ethanol	78,3	1,22		
Naphtalène			80	6,8

d'une molalité connue d'avance. Inversement, connaissant les constantes ébullioscopique et cryoscopique du solvant et la molalité de la solution, on peut calculer ses Δt_{cong} et $\Delta t_{éb}$. Ainsi, lorsqu'on dissout g grammes d'un non-électrolyte S de masse molaire M g dans A grammes d'un solvant, il est possible de déduire la molalité de la solution obtenue m_S de la proportion

g/M moles dans A g de solvant

m_S moles dans 1000 g de solvant

d'où

$$m_S = \frac{g \cdot 1000}{MA}$$

Comme les grandeurs $\Delta t_{éb}$ et Δt_{cong} sont proportionnelles à la molalité

$$\Delta t_{éb} = E_{éb} \frac{g \cdot 1000}{MA} \quad \text{et} \quad \Delta t_{cong} = E_{cong} \frac{g \cdot 1000}{MA}$$

* *Molalité*: nombre de moles de corps dissous dans 1000 g de solvant.

Il découle de ces expressions que, en conformité avec le sens physique des constantes ébullioscopique et cryoscopique, $\Delta t_{éb} = E_{éb}$ et $\Delta t_{cong} = E_{cong}$ lorsque $g = M$ et $A = 1000$ grammes.

Il existe une certaine corrélation entre les propriétés envisagées des solutions: elles sont toutes proportionnelles au nombre de moles de corps dissous par unité de volume de la solution ou par unité de masse du solvant. Les lois de Van't Hoff et de Raoult ne se vérifient que pour les solutions diluées, dans lesquelles la proportion des molécules de solvant fixées sous forme de solvates est suffisamment faible: on peut considérer que les propriétés de ces solutions dépendent bien peu de la nature du corps dissous. Lorsque la concentration est plus élevée, la part des molécules de solvant participant à la solvatation augmente et celle des molécules de solvant qui n'y interviennent pas, diminue. Les propriétés des solutions concentrées commencent à dépendre des propriétés chimiques du corps dissous.

Les lois de Van't Hoff et de Raoult permettent de déterminer les masses molaires des corps dissous à partir d'une seule ou de quelques-unes des quatre propriétés mentionnées de leurs solutions diluées.

La méthode basée sur la mesure de la pression osmotique de la solution d'une concentration déterminée, fut largement utilisée à l'époque où l'étude des solutions diluées ne faisait que commencer. Aujourd'hui, on s'en sert, de préférence, lorsqu'il s'agit de déterminer la masse molaire d'un polymère.

La méthode qui part de l'abaissement de la tension de vapeur de la solution présente l'avantage de permettre la détermination de la masse molaire du corps dissous dans un large intervalle de températures: entre le point de congélation et le point d'ébullition de la solution. Pourtant, une telle détermination s'avère moins précise.

Grâce à sa simplicité, on utilise le plus souvent la méthode cryoscopique qui consiste à déterminer expérimentalement l'abaissement de la température de congélation de la solution à l'aide d'un thermomètre approprié qui permet de mesurer la température à 0,01-0,005 °C près. La méthode cryoscopique n'est inapplicable que lorsque la solubilité du non-électrolyte testé est trop faible à la température de congélation de la solution.

La méthode ébullioscopique, basée sur la mesure de l'accroissement de la température d'ébullition de la solution, est d'un emploi moins fréquent. Elle est moins précise, car la température d'ébullition subit une forte influence des variations de pression atmosphérique. De plus, les constantes ébullioscopiques de nombreux solvants sont inférieures à leurs constantes cryoscopiques (v. *Tableau 14*). Ainsi, pour l'eau, la constante ébullioscopique vaut moins d'un tiers de la cryoscopique et les valeurs expérimentales proportionnelles à ces constantes sont donc d'autant moins élevées, ce qui explique une erreur relative plus importante.

CHAPITRE VII

SOLUTIONS ÉLECTROLYTIQUES

§ 45. **Traits caractéristiques des solutions électrolytiques.** C'est Faraday qui introduisit, dans la première moitié du XIXe s., la notion d'électrolytes et non-électrolytes. Il baptisa *électrolytes* les corps dont les solutions possèdent une conductivité électrique, et *non-électrolytes* les corps dont les solutions ne conduisent pas le courant électrique. Les sels, les acides et les bases, fondus ou dissous, sont des électrolytes. Comme nous l'avons montré au *Chapitre VI*, les propriétés des solutions diluées de non-électrolytes varient proportionnellement à la molalité de la solution. Un même nombre de moles de tout non-électrolyte, dissous dans une même quantité d'un solvant, provoque toujours le même accroissement (abaissement) de sa température d'ébullition (de congélation). Ainsi, si l'on dissout une mole de saccharose dans 1000 g d'eau, le point de congélation de cette solution monomolale vaudra —1,86 °C. La solution monomolale de tout autre non-électrolyte (alcool par exemple) présentera la même valeur de l'abaissement de la température de congélation.

Les lois de Raoult et de Van't Hoff retrouvaient parfaitement les résultats expérimentaux, tant qu'on n'étudia que les solutions aqueuses de substances organiques, ainsi que des solutions non aqueuses (dans l'éther, le benzène, etc.), mais ces lois se trouvèrent inapplicables aux solutions aqueuses des acides, des bases et des sels, c'est-à-dire aux solutions des électrolytes. Ainsi, une solution qui renferme pour 1000 g d'eau une mole de chlorure de sodium, gèle non pas à —1,86 °C, mais à une température deux fois plus basse qui correspond, approximativement, au point de congélation de la solution dimolale de tout non-électrolyte. La dissolution du chlorure de sodium a donc donné lieu à l'apparition d'un nombre de particules deux fois plus élevé que pour un non-électrolyte et ces particules ont provoqué un double abaissement du point de congélation. La même anomalie est observée pour les autres sels ainsi que pour les acides et les bases. Dans le cas de ces composés l'abaissement de la température de congélation et l'élévation de la température d'ébullition sont toujours supérieurs à la valeur théorique.

§ 46. **Théorie de la dissociation électrolytique.** En 1887, le savant suédois Arrhenius propose sa théorie de la dissociation électrolytique dont le principe est le suivant:

Les corps dont les solutions sont électrolytiques, se décomposent, au cours de leur dissolution, en fragments (ions) qui portent des charges positives et négatives.

La présence d'ions rend les solutions conductrices. Plus le nombre de particules dissociées en ions est élevé, mieux elles conduisent le courant électrique (leur conductivité est d'autant meilleure). Au fur et à mesure qu'un électrolyte se dissocie en ions, le nombre total de particules se trouvant en solution croît, car là une particule donne naissance à deux ou plus. Les lois de Raoult et de Van't Hoff se vérifient donc, également, pour les solutions d'électrolytes si l'on tient compte des particules non dissociées comme des ions qui résultent de leur décomposition. On baptisa *cations* les ions à charge positive et *anions* les ions à charge négative. Les ions positifs métalliques et l'ion hydrogène sont des cations. Les restes d'eau et d'acides sont des anions. La valeur de la charge d'un ion coïncide avec la valence de l'atome ou du reste acide. Le nombre des charges positives est égal à celui des charges négatives: la solution est donc électroneutre.

On représente la dissociation électrolytique de la manière suivante:

$$Al_2(SO_4)_3 = 2Al^{3+} + 3SO_4^{2-}$$
$$H_2SO_4 = 2H^+ + SO_4^{2-}$$
$$Ca(OH)_2 = Ca^{2+} + 2OH^-$$

La théorie de la dissociation électrolytique a fourni l'explication de nombreux phénomènes liés aux propriétés des solutions électrolytiques, mais elle n'a pas pu expliquer pourquoi certains corps sont électrolytes et d'autres ne le sont pas ou, encore, quel est le rôle du solvant dans le processus de formation d'ions. Les réponses à ces questions n'ont pu être données qu'après avoir éclairci la nature de la liaison chimique. L'expérience montre que la dissociation ionique des molécules des sels, des acides et des bases ne se produit que dans les solvants à molécules polaires et que les propriétés électrolytiques sont caractéristiques des corps à liaison ionique et à liaison polaire forte.

La dissociation électrolytique des combinaisons dépend aussi bien de la nature de leurs liaisons chimiques que de celle du solvant. Des expériences mettent en évidence cette influence réciproque. En fermant avec un conducteur quelconque un circuit constitué d'électrodes et d'une lampe électrique, on voit cette dernière s'allumer. Si l'on ferme successivement un tel circuit avec des cristaux de chlorure de sodium, d'hydroxyde de sodium anhydre, d'acide borique ou de

sucre, la lampe ne s'allume pas. En refaisant cette expérience avec les solutions de ces mêmes corps dans l'eau distillée, on se rend compte que les solutions de chlolure de sodium, d'hydroxyde de sodium et d'acide borique conduisent le courant électrique, alors que la solution de sucre n'est pas un conducteur.

Pour considérer le *mécanisme de la dissociation*, référons-nous à un exemple concret. Soit un cristal ionique (de chlorure de sodium par exemple) introduit dans de l'eau. Chaque ion de la surface du cristal forme autour de lui un champ électrostatique : de signe positif autour

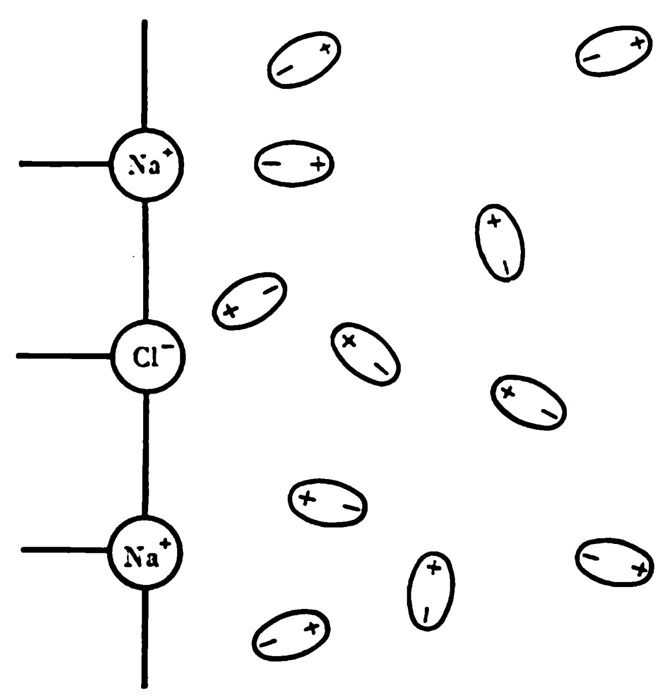


Fig. 48. Orientation des molécules d'eau dans le champ électrostatique des ions du chlorure de sodium

de Na^+ et de signe négatif autour de Cl^-. L'effet de ces champs s'étend à une certaine distance du cristal. En solution, le cristal est entouré de molécules polaires d'eau agitées d'un mouvement désordonné. A proximité des ions électriquement chargés, la nature de ce mouvement moléculaire change (fig. 48) : les dipôles s'orientent de façon que leur extrémité positive se trouve dirigée vers l'ion chlore, de charge négative, tandis que leur extrémité négative fait face à l'ion sodium positif. Ce phénomène qui a lieu en champ électrostatique est dit *orientation des molécules polaires*. Les ions et les dipôles d'eau sont soumis aux forces coulombiennes d'attraction. Cette interaction ion-dipôle dégage une énergie qui favorise la rupture des liaisons ioniques du cristal : les ions se détachent et passent en solution (fig. 49).

Dès la rupture des liaisons ioniques, les ions détachés se trouvent recouverts d'une couche de molécules polaires d'eau : c'est le phéno-

mène d'*hydratation des ions*. La chaleur dégagée au cours de ce processus est appelée *chaleur d'hydratation*. On l'exprime en joules par mole (J/mole). L'hydratation d'une mole d'ions sodium dégage 422 kJ et celle d'une mole d'ions chlorure, 351 kJ. Les chaleurs d'hydratation des ions sont supérieures aux effets thermiques de nombreuses réactions chimiques.

Les ions hydratés à charges opposées peuvent entrer en interaction. Mais la force de cette interaction se trouve affaiblie par la présence

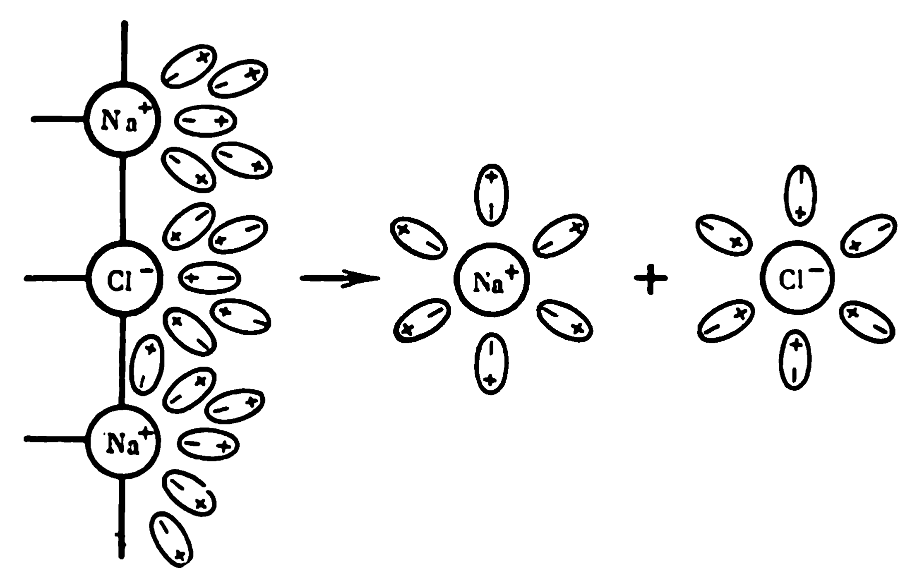


Fig. 49. Détachement des ions sodium et chlore du cristal de chlorure de sodium et leur hydratation

de la couche de molécules d'eau que ces ions sont obligés de traîner; ils peuvent donc exister à l'état libre. La force d'interaction des ions hydratés est fonction de certaines propriétés du solvant, dont la perméabilité diélectrique.

La *perméabilité diélectrique* montre de combien de fois la force d'interaction entre deux charges dans un milieu donné est inférieure à celle qui s'exerce dans le vide.

La dissociation électrolytique est plus aisée dans les solvants de perméabilité diélectrique élevée: l'interaction des ions y est plus faible. Il est à noter que la perméabilité diélectrique élevée d'un solvant favorise la dissociation sans pour autant la provoquer. Les molécules polaires du solvant jouent un rôle actif dans le processus de dissociation.

On trouvera ci-après les valeurs de la perméabilité diélectrique pour quelques solvants à 25 °C:

Eau	80
Acide formique	57,9 (20 °C)
Ammoniac liquide	25,4 (77 °C)
Alcool éthylique	25,2

Acétone	20,74
Chloroforme	4,724
Ether éthylique	4,22
Sulfure de carbone	2,625
Benzène	2,275

Compte tenu de l'hydratation des ions, les équations de dissociation électrolytique des électrolytes devraient s'écrire comme suit:

$$NaCl + xH_2O = Na^+ \cdot nH_2O + Cl^- \cdot mH_2O$$

Pourtant, vu que la composition des ions hydratés n'est pas toujours constante et que la liaison correspondante n'est pas très résistante, on écrit ces équations sous une forme simplifiée:

$$NaCl = Na^+ + Cl^-$$

Considérons maintenant la dissolution des combinaisons polaires sur l'exemple de HCl. Lorsque le chlorure d'hydrogène se dissout

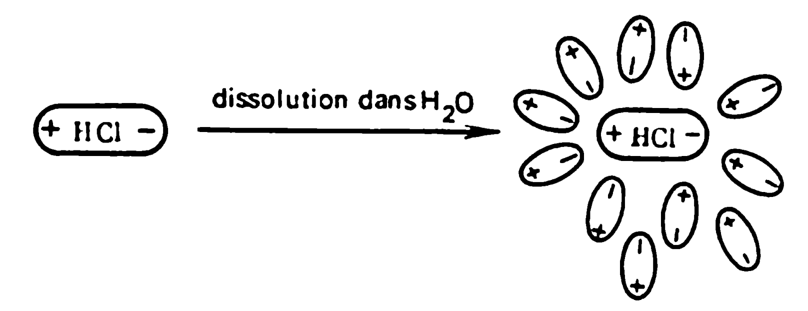


Fig. 50. Hydratation et déformation des molécules à liaison polaire

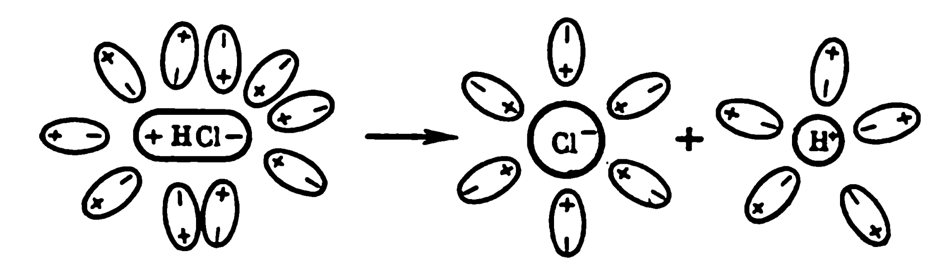


Fig. 51. Dissociation électrolytique des molécules à liaison polaire

dans l'eau, les dipôles d'eau s'orientent autour des molécules dissoutes de HCl, provoquant une polarisation encore plus grande de ces dernières (fig. 50). La liaison polaire entre les atomes d'hydrogène et de chlore devient ionique. Le doublet électronique commun se déplaçant tout à fait vers l'atome de chlore, la molécule se dissocie par rupture hétérolytique. L'atome de chlore devient ion chlorure hydraté et le proton forme avec la molécule d'eau une particule composée à charge positive, H_3O^+, dite *hydroxonium* * (fig. 51):

$$HCl + xH_2O = H_3O^+ + Cl^- (x - 1) H_2O$$

* Il existe plusieurs formes de l'ion hydrogène hydraté: H_3O^+, $H_5O_2^+$, $H_7O_3^+$, $H_9O_4^+$.

L'hydroxonium H_3O^+ et l'ion chlorure hydraté pouvant être remplacés, dans les équations de dissociation électrolytique, par les symboles de l'ion hydrogène et de l'ion chlore, l'écriture suivante de cette équation est également possible:

$$HCl = H^+ + Cl^-$$

Il découle de ces exemples que seuls les composés à liaison ionique ou polaire (sels, bases, acides) peuvent se comporter en électrolytes. On a également éclairci le rôle du solvant: les électrolytes ne se dissocient en ions que dans les solvants polaires.

Il faut savoir distinguer les électrolytes des conducteurs solides: métaux, graphite, charbon. Dans ces derniers, la conductivité est due aux électrons.

Dans une solution, les ions hydratés sont animés d'un mouvement permanent désordonné (chaotique). Si l'on plonge dans une telle solution deux électrodes et que l'on applique à ces électrodes, à l'aide d'une pile, un champ électrique positif à l'une et un champ négatif à l'autre, les ions hydratés commencent à se mouvoir d'une manière orientée. Les ions positifs (ions métalliques et ion hydrogène) se déplacent vers l'électrode négative — cathode — d'où leur nom de cations. Les ions négatifs (ions non métalliques, restes des molécules d'eau et d'acides) se dirigent vers l'électrode positive — anode — et on les appelle anions. Une fois arrivés à la cathode, les cations captent des électrons et deviennent des atomes neutres, tandis que les anions perdent à l'anode leurs électrons excédentaires en se transformant aussi en particules neutres. Ainsi, chez les électrolytes, ce sont les ions qui assurent le transfert d'électrons.

Les ions n'ont pas les mêmes propriétés que les atomes. Ainsi, les atomes neutres de sodium agissent sur l'eau en déplaçant son hydrogène, alors que les ions sodium hydratés n'ont pas cette faculté. Les molécules et les atomes de chlore possèdent une couleur verdâtre et une odeur étouffante, tandis que les ions chlore hydratés sont incolores et inodores. Les molécules et les atomes d'hydrogène forment un gaz combustible incolore, mal soluble dans l'eau et les ions hydrogène ne brûlent pas et existent en solution aqueuse sous forme de H_3O^+. L'ion MnO_4^- possède une couleur cramoisie, bien que le manganèse qui entre dans sa composition soit gris et que l'oxygène libre soit un gaz incolore.

§ 47. Dissociation des électrolytes. Degré et constante de dissociation. *Dissociation des acides.* Les équations de dissociation électrolytique de quelques acides:

$$HCl = H^+ + Cl^-$$

$$HNO_3 = H^+ + NO_3^-$$

$$H_2SO_4 = 2H^+ + SO_4^{2-}$$

témoignent de la présence obligatoire d'ions hydrogène dans une solution d'acide. Cela explique une série de propriétés caractéristiques des acides : saveur acide de leurs solutions diluées, formation de sels par interaction avec les bases, etc.

Au point de vue de la théorie de la dissociation électrolytique, on appelle *acides* les électrolytes qui donnent, en solution aqueuse, des ions hydrogène à charge positive sans fournir aucun autre ion positif.

Il y a des composés qui, en se dissociant, donnent lieu à l'apparition, à côté des ions H^+, d'ions métalliques, également positifs. Il s'agit dans ce cas d'un sel acide et non d'un acide pur. Ainsi, la dissociation électrolytique de l'hydrosulfate de sodium conduit à des ions positifs sodium et hydrogène :

$$NaHSO_4 = Na^+ + H^+ + SO_4^{2-}$$

Un sel acide garde, dans une certaine mesure, les propriétés d'un acide grâce à la présence d'ions hydrogène.

Dissociation des bases. La dissociation électrolytique des bases solubles dans l'eau :

$$NaOH = Na^+ + OH^-$$

$$KOH = K^+ + OH^-$$

$$Ca(OH)_2 = Ca^{2+} + 2OH^-$$

a toujours pour résultat la présence en solution d'ions hydroxyle à charge négative, responsables des propriétés communes à toutes les bases : interaction avec les acides, formation de sels. On peut donner aux bases, ainsi qu'aux acides, une définition qui part de la nature de leur dissociation électrolytique : on appelle *bases* les électrolytes qui donnent, en solution aqueuse, des ions hydroxyle à charge négative sans fournir aucun autre ion négatif.

Lorsque, dans la solution d'un corps, on trouve à côté des ions OH^- des ions groupe acide à charge négative, c'est qu'on a affaire à un sel basique, par exemple :

$$Ca(OH)Cl = Ca^{2+} + OH^- + Cl^-$$

Dissociation des sels. En se plaçant sur le point de vue de la théorie de la dissociation électrolytique, on appelle *sel neutre* (*normal*) un électrolyte qui se scinde en solution aqueuse en ions métalliques positifs et en ions groupe acide à charge négative :

$$NaCl = Na^+ + Cl^-$$

$$Al(NO_3)_3 = Al^{3+} + 3NO_3^-$$

$$K_3PO_4 = 3K^+ + PO_4^{3-}$$

Les acides oxygénés, ainsi que les bases, peuvent être considérés en tant que des hydroxydes de formule générale ROH où R est le

métal ou le non-métal correspondant. La dissociation des hydroxydes est possible suivant deux voies, figurées par des pointillés:

1) R⋮—O—H; 2) R—O⋮—H

Dans le premier cas, l'hydroxyde a les propriétés d'une base; dans le second, celles d'un acide. Le mode de dissociation d'un hydroxyde dépend de la situation de l'élément R dans la classification périodique, ainsi que de la charge et du rayon des ions formant l'hydroxyde. L'effet polarisant de l'ion sur la liaison O—H est d'autant plus marqué que sa charge est plus grande et que son rayon est moins long. Un tel hydroxyde (à liaison O—H polarisée) aura un caractère plus acide que basique. Au contraire, lorsque l'ion d'un élément présente une faible charge et un rayon relativement grand, son effet polarisant sur les groupes O—H voisins est peu important et ces groupes se comportent dans la combinaison comme une entité. Voilà pourquoi les hydroxydes des éléments appartenant aux sous-groupes principaux des groupes I et II de la classification périodique, tels KOH, NaOH, $Ca(OH)_2$, se présentent comme des bases types. Une charge positive élevée et un faible rayon, caractéristiques des non-métaux, ont pour effet une action polarisante prononcée sur le groupe O—H, dont l'hydrogène, devenu cation H^+ mobile, confère à l'hydroxyde les propriétés d'un acide.

Lorsqu'un élément forme plusieurs hydroxydes, sa valence plus élevée correspond à l'affaiblissement des propriétés basiques et au renforcement des propriétés acides: $Fe(OH)_2$ est une base plus forte que $Fe(OH)_3$ et H_2SO_4 un acide plus fort que H_2SO_3.

Certains métaux, situés au voisinage du milieu des périodes dans la classification de Mendéléev et possédant de ce fait des propriétés intermédiaires entre métaux et non-métaux, forment des hydroxydes amphotères (v. p. 34). Ce sont:

pour le groupe II: béryllium et zinc
pour le groupe III: aluminium, gallium et indium
pour autres groupes: chrome (II) et (III), étain (II) et (IV), plomb (II) et (IV) et autres

En écrivant l'équation d'une réaction entre hydroxyde amphotère et acide, on donne à l'hydroxyde la forme d'une base (R—O—H). Dans le cas d'une réaction hydroxyde amphotère-base, il vaut mieux représenter ce premier en tant qu'un acide (HRO).

Lorsqu'un hydroxyde porte plus de deux hydroxyles, il peut donner naissance à des molécules d'eau:

$$H_3CrO_3 = H_2O + HCrO_2$$

Un tel hydroxyde forme avec les alcalis des sels de métaacides:

$$Cr(OH)_3 + NaOH = \underset{\text{métachromite de sodium}}{NaCrO_2} + 2H_2O$$

Degré de dissociation électrolytique. Comme nous l'avons fait remarquer plus haut, les ions hydratés de charges contraires peuvent entrer en interaction lorsqu'ils se trouvent en solution, bien que cette interaction soit peu importante et dépende de la nature du solvant utilisé. La dissociation électrolytique est donc un processus réversible:

$$HF \rightleftharpoons H^+ + F^-$$

$$NH_4OH \rightleftharpoons NH_4^+ + OH^-$$

A chaque moment donné, il y a donc, dans une solution aqueuse d'électrolytes, des ions ainsi que des molécules. Entre ces deux formes s'installe, pratiquement de façon instantanée, un équilibre chimique mobile: état où la vitesse de la réaction directe (dissociation) est égale à la vitesse de la réaction inverse (molarisation).

On doit à Arrhenius la notion de *degré de dissociation électrolytique* α:

$$\alpha = \frac{\text{Nombre de molécules dissociées en ions}}{\text{Nombre total de molécules du corps dissous}}$$

Si l'on désigne par N le nombre total de molécules en solution et par n le nombre de molécules dissociées en ions,

$$\alpha = n/N$$

Lorsque $n = N$, le degré de dissociation $\alpha = 1$. Dans ce cas, toutes les molécules de soluté se sont scindées en ions. Lorsque $n = 0$, cela veut dire que le corps en question ne se dissocie pas en ions: c'est donc un non-électrolyte. Les valeurs du degré de dissociation varient entre 0 et 1. On l'exprime soit en fractions d'unité, soit en pour cent. Ainsi, le degré de dissociation électrolytique pour la solution 0,01 N d'acide acétique (0,01 équivalent par litre de solution) vaut, à 18 °C, $4{,}3 \cdot 10^{-2}$, soit 4,3 %. Cela veut dire qu'à l'équilibre

$$CH_3COOH \rightleftharpoons H^+ + CH_3COO^-$$

quelque 96 molécules sur 100 gardent leur état moléculaire; en outre, on trouve en solution quatre ions H^+ et quatre ions CH_3COO^-. Cent particules initiales forment 104 particules.

Le degré de dissociation électrolytique dépend de la nature de l'électrolyte et de la concentration de la solution. C'est ainsi qu'à 18 °C $\alpha = 0{,}055$ % pour la solution 0,1 M de HClO et $\alpha = 1{,}3$ % pour la solution 0,1 M d'acide acétique.

On peut illustrer la corrélation entre le degré de dissociation électrolytique d'un électrolyte et la concentration de la solution à l'aide d'une expérience. L'acide acétique concentré (anhydre) ne conduit pas l'électricité. En le diluant avec de l'eau, la lampe électrique mise en circuit donne une lumière de plus en plus intense, ce qui correspond à l'augmentation de la concentration en ions H^+ et CH_3COO^- ou, en d'autres termes, à l'accroissement du degré de dissociation électrolytique parallèlement à la dilution (fig. 52).

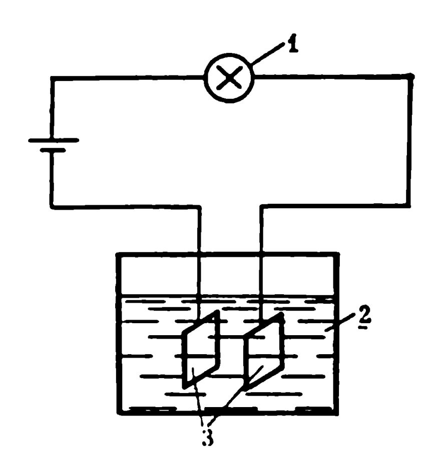


Fig. 52. Circuit servant à détecter la conduction électrique :
1 — lampe électrique ; 2 — solution électrolytique ; 3 — électrodes

Notons que dans le cas d'électrolytes forts (dont le degré de dissociation s'approche de l'unité) *, les notions « degré de dissociation électrolytique de l'électrolyte » et « fraction non dissociée de l'électrolyte » ont un caractère conventionnel.

Le degré de dissociation expérimental des électrolytes forts ne permet pas de juger de leur dissociation réelle : on l'appelle alors *degré de dissociation apparente*. Sa valeur est toujours inférieure à celle du degré de dissociation vraie.

Selon les résultats de l'étude aux rayons X, les réseaux cristallins de nombreux électrolytes forts sont constitués d'ions : cela suffit déjà pour comprendre que les électrolytes forts se dissocient complètement ; leurs solutions ne peuvent renfermer de molécules non dissociées. Or, parallèlement à l'accroissement de la concentration de la solution d'un électrolyte fort, on voit augmenter l'attraction entre ions à charges contraires. Certains de ces ions, qui se sont suffisamment approchés, forment des *paires d'ions*. Ces paires, n'étant pas des molécules individuelles, se comportent comme telles. Elles se distinguent des molécules par le fait que les ions qui les constituent ne se touchent pas : ils sont séparés par une ou plusieurs couches d'eau (fig. 53). L'expérience reproduit la formation de paires d'ions comme l'absence de dissociation complète chez les électrolytes forts.

La conductivité électrique d'une solution électrolytique est fonction de la quantité d'ions en solution. Le degré de dissociation électrolytique augmente avec la dilution en s'approchant de 100 %. La conductivité augmente aussi jusqu'à un certain moment, puis elle commence à diminuer du fait de la dilution de la solution (abaissement de la concentration en électrolyte).

* Un critère plus strict pour distinguer les électrolytes forts des électrolytes faibles est lié à la constante de dissociation (voir plus loin).

Il est peu commode de se servir des valeurs d'α pour comparer la force des électrolytes, car là on ne peut utiliser que des solutions de même concentration. Il est beaucoup plus pratique de caractériser l'aptitude d'un électrolyte à se dissocier en solution à l'aide de la *constante de dissociation*, grandeur indépendante de la concentration de la solution.

Dans le cas des solutions d'électrolytes faibles ($\alpha \ll 1$), on peut parler de l'existence d'un équilibre entre les ions et les molécules

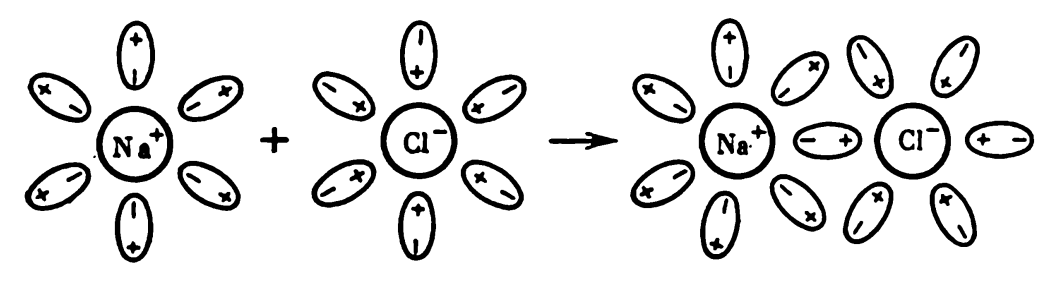


Fig. 53. Formation d'une paire d'ions

non dissociées (qui sont alors bien réelles). Sous une forme générale cet équilibre s'écrit donc

$$CA \rightleftharpoons C^+ + A^-$$

où C^+ est le cation, et
A^- l'anion.

Selon la loi d'action de masse, la vitesse de dissociation à température constante est donnée par

$$v_1 = k_1 [CA]$$

et la vitesse du processus inverse — l'association — par *

$$v_2 = k_2 [C^+] [A^-]$$

Ces vitesses deviennent égales l'une à l'autre dès que le corps est dissous. Il s'établit alors un équilibre chimique mobile où $v_1 = v_2$, soit

$$k_1 [CA] = k_2 [C^+] [A^-]$$

Après avoir divisé les deux membres de l'équation par k_2 et [CA], on a:

$$\frac{k_1}{k_2} = \frac{[C^+] [A^-]}{CA} = K_d$$

La grandeur K_d dite *constante de dissociation* montre le rapport du produit des concentrations ioniques dans la solution d'un électro-

* Usuellement, on exprime les concentrations ioniques en moles par litre de solution.

lyte faible à la concentration en molécules non dissociées. Pour un électrolyte faible, cette grandeur est constante à température donnée et indépendante de la concentration.

Il est à souligner que la notion de constante de dissociation n'a aucun sens pour les électrolytes forts en solution diluée, car il n'y existe pas de molécules non dissociées. De façon formelle, il est possible de calculer cette grandeur pour un électrolyte fort en partant de son degré de dissociation apparente, mais elle variera en fonction de sa concentration.

Ainsi, la constante de dissociation peut servir de critère de division des électrolytes en *forts* et *faibles*. Les électrolytes faibles sont caractérisés par une constante de dissociation qui est absente chez les électrolytes forts. La constante de dissociation des électrolytes faibles est une mesure de leur force relative : plus elle est élevée, plus la dissociation de l'électrolyte est prononcée à conditions égales, donc plus il est fort.

§ 48. Loi de dilution. Dissociation graduelle. La *loi de dilution d'Ostwald* lie entre eux le degré de dissociation, la constante de dissociation et la concentration d'une solution. Soit la solution d'un acide faible HA qui se dissocie suivant le schéma

$$HA \rightleftharpoons H^+ + A^-$$

En désignant la concentration de l'acide par C mol/l et son degré de dissociation par α, la concentration en ions H^+ s'écrit:

$$[H^+] = C\alpha$$

Comme, au cours de la dissociation d'un acide monobasique, le nombre de cations est égal au nombre d'anions, la concentration de ces derniers sera égale à celle des ions hydrogène:

$$[A^-] = [H^+] = C\alpha$$

Si le litre de solution a contenu initialement C moles et que $C\alpha$ moles se sont dissociées en ions, le nombre de moles non dissociées est donné par $C - C\alpha$. En substituant ces valeurs des concentrations dans l'équation pour la constante de dissociation, on obtient:

$$K_d = \frac{C\alpha C\alpha}{C - C\alpha} = \frac{C\alpha^2}{1-\alpha}$$

Cette équation est l'expression mathématique de la loi de dilution d'Ostwald. L'équation se simplifie, lorsque $\alpha \ll 1$, car alors la valeur d'α en dénominateur devient négligeable:

$$K_d = C\alpha^2$$

D'où le degré de dissociation

$$\alpha = \sqrt{K_d/C}$$

Cette équation simplifiée illustre bien la formulation de la loi de dilution:

Le degré de dissociation d'un électrolyte augmente avec l'accroissement de la dilution (avec l'abaissement de la concentration).

Pour la plupart des électrolytes faibles, les valeurs de K_d sont tabulées, ce qui facilite les divers calculs relatifs aux électrolytes.

EXEMPLE. Déterminer α pour une solution 0,1 M d'acide acétique à 18 °C, $K_d = 1{,}8 \cdot 10^{-5}$.

Réponse.

$$\alpha = \sqrt{\frac{1{,}8 \cdot 10^{-5}}{0{,}1}} = \sqrt{1{,}8 \cdot 10^{-4}} = 10^{-2} \cdot \sqrt{1{,}8} \approx 0{,}013 \text{ ou } 1{,}3\%$$

Les polyacides et les bases faibles, lorsqu'on les dissout dans l'eau, se dissocient en ions en plusieurs stades, par détachement successif d'un, deux et plus d'ions H^+ ou OH^-. Nous allons considérer quelques exemples de *dissociation graduelle* d'acides polybasiques.

a) Le diacide sulfhydrique se dissocie en deux stades:

$$\text{I}^{\text{er}} \text{ stade: } H_2S \rightleftharpoons H^+ + \underset{\text{ion hydrosulfure}}{HS^-}$$

$$\text{II}^{\text{e}} \text{ stade: } HS^- \rightleftharpoons H^+ + S^{2-}$$

b) Le triacide orthophosphorique se dissocie en trois étapes:

$$\text{I}^{\text{er}} \text{ stade: } H_3PO_4 \rightleftharpoons H^+ + H_2PO_4^-$$

$$\text{II}^{\text{e}} \text{ stade: } H_2PO_4^- \rightleftharpoons H^+ + HPO_4^{2-}$$

$$\text{III}^{\text{e}} \text{ stade: } HPO_4^{2-} \rightleftharpoons H^+ + PO_4^{3-}$$

Il est naturel que pour chaque stade de l'état d'équilibre, il y a sa propre constante de dissociation qui va décroissant du premier au dernier stade.

Pour H_2S:

$$K_1 = \frac{[H^+][HS^-]}{[H_2S]} = 8{,}9 \cdot 10^{-8} \qquad K_2 = \frac{[H^+][S^{2-}]}{[HS^-]} = 1{,}0 \cdot 10^{-13}$$

Pour H_3PO_4:

$$K_1 = \frac{[H^+][H_2PO_4^-]}{[H_3PO_4]} = 7{,}1 \cdot 10^{-3} \qquad K_2 = \frac{[H^+][HPO_4^{2-}]}{[H_2PO_4^-]} = 6{,}2 \cdot 10^{-8}$$

$$K_3 = \frac{[H^+][PO_4^{3-}]}{[HPO_4^{2-}]} = 4{,}4 \cdot 10^{-13}$$

La dissociation graduelle est possible pour les bases dont la molécule comporte plusieurs ions hydroxyle:

$$\text{I}^{\text{er}} \text{ stade: } Mg(OH)_2 \rightleftharpoons MgOH^+ + OH^-$$

$$\text{II}^{\text{e}} \text{ stade: } MgOH^+ \rightleftharpoons Mg^{2+} + OH^-$$

Les constantes de dissociation valent respectivement:

$$K_1 = \frac{[MgOH^+][OH^-]}{[Mg(OH)_2]} \qquad K_2 = \frac{[Mg^{2+}][OH^-]}{[MgOH^+]}$$

On trouvera ci-après les valeurs des constantes de dissociation à 25 °C pour quelques électrolytes faibles:

	K_1	K_2	K_3
HNO_2	$7{,}1\cdot10^{-4}$		
HF	$6{,}8\cdot10^{-4}$		
CH_3COOH	$1{,}8\cdot10^{-5}$		
$HClO$	$3{,}0\cdot10^{-8}$		
H_2SO_3	$1{,}3\cdot10^{-2}$	$6{,}3\cdot10^{-8}$	
H_2CO_3	$4{,}2\cdot10^{-7}$	$4{,}7\cdot10^{-11}$	
H_2S	$8{,}9\cdot10^{-8}$	$1{,}0\cdot10^{-13}$	
H_3PO_4	$7{,}1\cdot10^{-3}$	$6{,}2\cdot10^{-8}$	$4{,}4\cdot10^{-13}$
NH_4OH	$1{,}8\cdot10^{-5}$		

Produit ionique de l'eau. Un galvanomètre sensible branché sur le circuit destiné à déterminer la conductivité de l'eau distillée montre la présence de courant électrique. Cela signifie que les molécules d'eau sont faiblement dissociées en ions:

$$2H_2O \rightleftharpoons H_3O^+ + OH^-$$

ou, sous forme simplifiée,

$$H_2O \rightleftharpoons H^+ + OH^-$$

En appliquant la loi d'action de masse à la dissociation de l'eau, on a:

$$K = \frac{[H^+][OH^-]}{[H_2O]} \quad \text{ou bien} \quad K[H_2O] = [H^+][OH^-]$$

Comme seule une faible fraction de l'eau se dissocie en ions, on peut considérer sa concentration comme invariable et constante. En désignant $K[H_2O]$ par K_{eau}, on a:

$$K_{eau} = [H^+][OH^-]$$

Cette grandeur qui est le produit des concentrations respectives des ions H^+ et OH^- dans l'eau, est appelée *produit ionique de l'eau.*

Il est établi qu'à 25 °C, le produit ionique de l'eau $K_{eau} = 10^{-14}$. Connaissant la valeur numérique de K_{eau}, on est en mesure de déterminer la teneur de l'eau en ions hydrogène et ions hydroxyle (en mol/l).

Comme $K_{eau} = [H^+][OH^-] = 10^{-14}$ et qu'au cours de la dissociation de l'eau $[H^+] = [OH^-]$, le produit ionique de l'eau est représentable sous la forme: $[H^+]^2 = 10^{-14}$ ou $[OH^-]^2 = 10^{-14}$. Ainsi, $[H^+] = [OH^-] = \sqrt{10^{-14}} = 10^{-7}$.

La concentration des ions hydrogène dans une solution aqueuse d'électrolyte peut être exprimée par la concentration des ions hydroxyle et inversement:

$$[H^+] = \frac{10^{-14}}{[OH^-]} \text{ ou } [OH^-] = \frac{10^{-14}}{[H^+]}$$

Ainsi, lorsque $[H^+] = 10^{-5}$ mol/l, $[OH^-] = 10^{-9}$ mol/l.

On peut également exprimer les concentrations des ions H^+ et OH^- en grammes par litre de solution. Dans ce cas on multiplie la valeur de la concentration (en mol/l) par la masse correspondante d'une mole d'ions (par 1 pour les ions hydrogène et par 17 pour les ions hydroxyle).

Toute variation de la teneur en ions H^+ (et, naturellement, en ions OH^-) a pour résultat un changement d'acidité ou d'alcalinité du milieu (en mol/l):

$[H^+]$: 10^{-1} 10^{-2} 10^{-3} 10^{-4} 10^{-5} 10^{-6} 10^{-7} 10^{-8} 10^{-9} 10^{-10} 10^{-11} 10^{-12} 10^{-13} 10^{-14}

← Accroissement de l'acidité du milieu | Accroissement de l'alcalinité du milieu →

Milieu neutre

Exposant d'hydrogène. Exprimées en moles par litre, les concentrations de l'ion hydrogène ne sont ordinairement que de petites fractions d'unité. L'usage de tels nombres n'est pas toujours pratique. On a donc introduit une unité spéciale pour la mesure des concentrations de l'ion hydrogène, désignée par le symbole pH. On appelle *exposant* (*potentiel* ou *puissance*) *d'hydrogène* le logarithme décimal négatif de la concentration de l'ion hydrogène:

$$pH = -\log [H^+]$$

De cette façon lorsque, par exemple, la concentration des ions hydrogène $[H^+]$ est égale à 10^{-5} mol/l, $\log 10^{-5} = -5$ et $-\log 10^{-5} = 5$. Donc, pH = 5.

Les exemples suivants montrent, comment on passe de la concentration des ions hydrogène à l'exposant d'hydrogène:

$[H^+] = 10^{-7}$	$\log [H^+] = -7$	$pH = 7,0$
$[H^+] = 10^{-9}$	$\log [H^+] = -9$	$pH = 9,0$
$[H^+] = 5 \cdot 10^{-3}$	$\log [H^+] = 0,70 - 3 = 2,30$	$pH = 2,30$
$[H^+] = 3 \cdot 10^{-7}$	$\log [H^+] = 0,48 - 7 = -6,52$	$pH = 6,52$
$[H^+] = 2$	$\log [H^+] = 0,30$	$pH = -0,30$

De façon analogue, le logarithme décimal négatif de la concentration de l'ion hydroxyle est dit exposant d'hydroxyle et désigné par pOH.

Le caractère du milieu, exprimé en termes de pH et de pOH, peut être représenté comme suit:

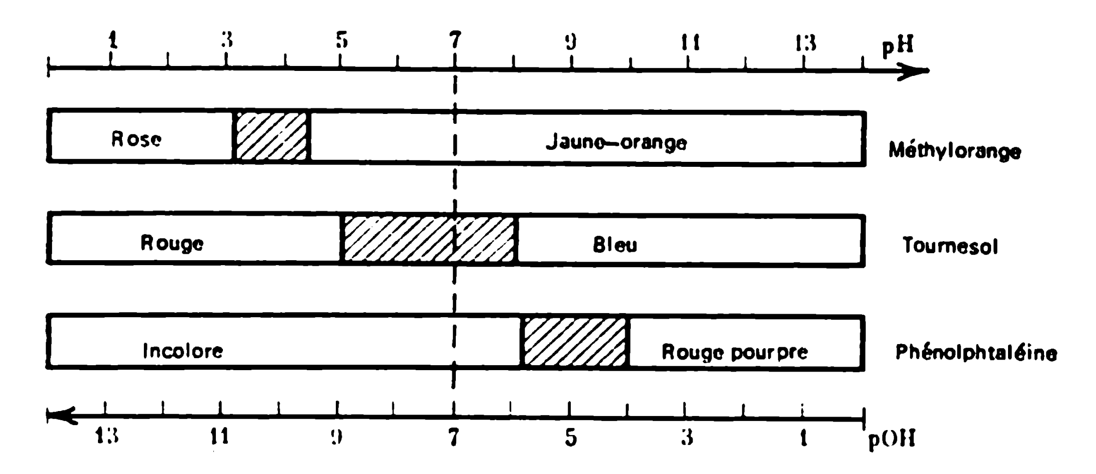
pH = 7 — milieu neutre	pOH = 7 — milieu neutre
pH < 7 — milieu acide	pOH > 7 — milieu acide
pH > 7 — milieu alcalin	pOH < 7 — milieu alcalin

[H⁺]	10^0	10^{-1}	10^{-2}	10^{-3}	10^{-4}	10^{-5}	10^{-6}	10^{-7}	10^{-8}	10^{-9}	10^{-10}	10^{-11}	10^{-12}	10^{-13}	10^{-14}
pH	0	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12	13	14
pOH	14	13	12	11	10	9	8	7	6	5	4	3	2	1	0

← Accroissement de l'acidité ↓ Milieu neutre Accroissement de l'alcalinité →

Si l'on connaît pH, on trouve facilement pOH, car pH + pOH = = 14. Ainsi, lorsque pH = 5, pOH = 9.

La détermination chimique de la valeur de pH d'une solution se fait à l'aide d'*indicateurs acide-base*. Les indicateurs sont des réactifs spéciaux dont la coloration varie suivant l'acidité du milieu. On utilise le plus souvent à cet effet le papier de tournesol, l'orangé de méthyle et la phénolphtaléine. La couleur du tournesol varie pour les pH allant de 5,0 à 8,0, celle de l'orangé de méthyle pour les valeurs entre 3,1 et 4,4, celle de la phénolphtaléine entre 8,2 et 10,0. Cela est montré sur le schéma ci-dessous (les hachures indiquent le domaine de virage des indicateurs):



Il existe également beaucoup d'autres indicateurs acide-base, moins répandus.

On a à déterminer l'acidité d'un milieu dans les usines et les laboratoires chimiques, dans les confiseries et les boulangeries. Les laboratoires de chimie

agricole surveillent l'acidité des sols: lorsque sa valeur est trop importante, on pratique le chaulage du sol. En médecine, l'acidité est une caractéristique importante des diverses solutions physiologiques, notamment du suc gastrique.

§ 49. **Réactions ioniques.** La vitesse élevée de nombreuses réactions chimiques se déroulant en solution électrolytique est due au fait que ces réactions s'effectuent non pas entre des molécules, mais entre des ions. Il vaut mieux écrire ces réactions sous la forme iono-moléculaire. Par souci de simplicité, de telles équations sont dites *ioniques*. Cette expression ionique des équations de réactions chimiques permet de distinguer entre les réactions à sens unique et les réactions réversibles.

Nous allons considérer quelques types de réactions chimiques du point de vue de la théorie de la dissociation électrolytique, tout en essayant d'établir les critères de leur réversibilité ou irréversibilité.

Réactions réversibles. Lorsqu'on mélange les solutions de chlorure de sodium et de nitrate de potassium, aucun changement n'intervient. Le chlorure de sodium se dissocie en solution en ions sodium et ions chlorure et le nitrate de potassium en ions potassium et ions nitrate. L'équation moléculaire de cette réaction s'écrit:

$$NaCl + KNO_3 \rightleftharpoons NaNO_3 + KCl$$

Les substances formées sont parfaitement solubles dans l'eau, ce sont des électrolytes forts qui se trouvent en solution sous forme d'ions. L'expression ionique de la réaction hypothétique peut être la suivante:

$$Na^+ + Cl^- + K^+ + NO_3^- \rightleftharpoons Na^+ + NO_3^- + K^+ + Cl^-$$

Dans les deux membres de l'équation figurent les mêmes ions. Ainsi, en réalité, la réaction n'a pas lieu. Lorsqu'une telle solution est évaporée à sec, le résidu solide se présente comme un mélange de quatre sels: NaCl, $NaNO_3$, KCl, KNO_3. La proportion plus ou moins élevée de tel ou tel sel dans le précipité est fonction de sa solubilité.

Réactions irréversibles. Il est possible de dégager plusieurs types de réactions pratiquement irréversibles.

1° *Réactions de double échange avec formation d'un corps peu soluble.*

En mélangeant une solution de chlorure de sodium et une solution de nitrate d'argent, on voit apparaître le précipité blanc d'AgCl (les sels de sodium et d'acide nitrique sont solubles dans l'eau). Dans l'équation moléculaire, la flèche dirigée vers le bas indique la substance qui précipite:

$$NaCl + AgNO_3 \rightleftarrows NaNO_3 + AgCl\downarrow$$

Récrivons maintenant cette équation en représentant les substances solubles sous forme d'ions et les substances peu solubles, qui ne

donnent pratiquement pas d'ions, sous forme de molécules:

$$Na^+ + Cl^- + Ag^+ + NO_3^- \rightleftarrows Na^+ + NO_3^- + AgCl$$

Cette équation montre que la réaction entre NaCl et $AgNO_3$ se ramène à l'interaction des ions Ag^+ et Cl^-, car tous les autres ions présents dans la solution ne réagissent pas. Cette réaction est donc exprimable par l'équation

$$Ag^+ + Cl^- \rightleftarrows AgCl$$

Une telle écriture a reçu le nom d'équation ionique abrégée ou d'équation ionique tout court. On n'y écrit que les ions qui participent réellement à la réaction. Pour pouvoir écrire une équation ionique, il faut savoir si les corps qui participent à la réaction et qui en résultent sont hydrosolubles. On peut l'apprendre en consultant une table de solubilité des acides, des sels et des bases. Notons que tous les sels de sodium et de potassium ainsi que les nitrates et la plupart des acétates possèdent une bonne solubilité dans l'eau. Les hydroxydes de tous les métaux, à l'exception des métaux du sous-groupe principal du groupe I et de certains métaux du sous-groupe secondaire du groupe II de la classification périodique, sont insolubles dans l'eau.

Les réactions qui s'accompagnent de formation de corps peu solubles sont donc, pratiquement, à sens unique ou, autrement dit, presque complètes.

2° *Réactions avec formation de corps gazeux peu solubles.*

L'interaction du carbonate de sodium avec un acide fort peut servir d'exemple d'une telle réaction. Donnons à l'équation de cette réaction la forme moléculaire et iono-moléculaire:

$$Na_2CO_3 + 2HCl \rightleftarrows 2NaCl + H_2O + CO_2\uparrow$$

$$2Na^+ + CO_3^{2-} + 2H^+ + 2Cl^- \rightleftarrows 2Na^+ + 2Cl^- + H_2O + CO_2\uparrow$$

$$CO_3^{2-} + 2H^+ \rightleftarrows H_2O + CO_2\uparrow$$

Si l'on conduit cette réaction dans un récipient ouvert, le dioxyde de carbone disparaît du milieu réactionnel et ne peut donc plus participer au processus inverse. Cette réaction est pratiquement complète.

3° *Réactions avec formation de corps difficilement dissociables* (eau, acide acétique, hydroxyde d'ammonium, acide cyanhydrique, etc.):

a) réactions de neutralisation avec formation d'eau

$$HCl + NaOH \rightleftarrows NaCl + H_2O$$

$$H^+ + Cl^- + Na^+ + OH^- \rightleftarrows Na^+ + Cl^- + H_2O$$

$$H^+ + OH^- \rightleftarrows H_2O$$

b) réaction avec formation de bases peu dissociables (tel l'hydroxyde d'ammonium à $K_d = 1{,}8 \cdot 10^{-5}$)

$$NH_4Cl + NaOH \rightleftarrows NH_4OH + NaCl$$
$$NH_4^+ + Cl^- + Na^+ + OH^- \rightleftarrows NH_4OH + Na^+ + Cl^-$$
$$NH_4^+ + OH^- \rightleftarrows NH_4OH$$

c) réactions avec formation d'acides peu dissociables (l'acide acétique à $K_d = 1{,}8 \cdot 10^{-5}$ par exemple)

$$2CH_3COONa + H_2SO_4 \rightleftarrows Na_2SO_4 + 2CH_3COOH$$
$$2CH_3COO^- + 2Na^+ + 2H^+ + SO_4^{2-} \rightleftarrows 2Na^+ + SO_4^{2-} + 2CH_3COOH$$
$$CH_3COO^- + H^+ \rightleftarrows CH_3COOH$$

Au cours de la formation de composés difficilement dissociables, les ions des espèces réagissantes se trouvent fixés et la solution devient un bien faible conducteur de courant électrique. On peut s'en rendre compte à l'aide d'une expérience où l'hydroxyde de baryum est neutralisé par l'acide sulfurique. Lorsque l'on plonge les électrodes dans une solution saturée d'hydroxyde de baryum, additionnée de quelque gouttes de phénolphtaléine, la lampe électrique mise en circuit s'allume. Au fur et à mesure qu'on ajoute avec précaution, à l'aide d'une burette, de l'acide sulfurique dilué et qu'on agite énergiquement la solution, la lumière de la lampe devient de plus en plus faible et, enfin, s'éteint tout à fait ; parallèlement, la coloration cramoisie de la solution disparaît. Cette dernière ne conduit pratiquement plus le courant électrique. Cela s'est produit, parce que tous les ions de la solution ont formé un corps peu dissociable (H_2O) et un corps peu soluble ($BaSO_4$) et la solution a presque complètement perdu son caractère électrolytique :

$$Ba(OH)_2 + H_2SO_4 \rightleftarrows BaSO_4\downarrow + 2H_2O$$
$$Ba^{2+} + 2OH^- + 2H^+ + SO_4^{2-} \rightleftarrows BaSO_4\downarrow + 2H_2O$$

4° *Réactions ioniques d'oxydoréduction.* Il y a beaucoup de réactions d'oxydoréduction qui deviennent pratiquement irréversibles en solution *. Ainsi,

$$Zn + H_2SO_4\,(dil) = ZnSO_4 + H_2$$
$$Zn + 2H^+ = Zn^{2+} + H_2$$
$$2KMnO_4 + 16HCl\,(conc) = 2MnCl_2 + 5Cl_2 + 2KCl + 8H_2O$$
$$2MnO^- + 10Cl^- + 16H^+ = 2Mn^{2+} + 5Cl_2 + 8H_2O$$

§ **50. Hydrolyse des sels.** La dissolution de certains sels dans l'eau rompt l'équilibre de dissociation de cette dernière. Si l'on éprouve à l'aide d'indicateurs — tournesol, phénolphtaléine ou orangé de

* Pour plus de détails sur les réactions d'oxydoréduction voir le Chapitre III.

méthyle — les solutions aqueuses de carbonate de sodium et de sulfate d'aluminium, on trouve que la solution de Na_2CO_3 a un caractère basique et celle de $Al_2(SO_4)_3$, un caractère acide. Par contre, les solutions d'autres sels, tels que le chlorure de sodium ou le nitrate de potassium, sont neutres. La variation du pH de certaines solutions salines par rapport au pH du solvant (eau) est due à la réaction de ces sels avec l'eau. Ce phénomène est appelé hydrolyse.

L'*hydrolyse* (gr. hudôr, eau et lusis, décomposition) est la décomposition d'un corps par l'eau. Ici, c'est l'hydrolyse des sels qui nous préoccupe.

On dit qu'un sel est hydrolysé lorsqu'on est en présence d'une interaction entre les ions du sel et les ions de l'eau qui modifie le rapport entre les ions H^+ et OH^- de la solution. Nous examinerons l'hydrolyse en fonction de la nature des bases et des acides formant le sel.

1° *Hydrolyse des sels dérivés d'une base forte et d'un acide faible.* L'exemple d'un tel sel est fourni par l'acétate de sodium issu d'une base forte (hydroxyde de sodium) et d'un acide faible (acétique). Ce sel est partiellement hydrolysé lorsqu'on le dissout dans l'eau

$$NaCH_3COO + H_2O \rightleftharpoons NaOH + HCH_3COO$$
$$Na^+ + CH_3COO^- + H_2O \rightleftharpoons Na^+ + OH^- + HCH_3COO$$

Après avoir éliminé les mêmes ions dans les deux membres de l'équation, on écrit l'équation ionique abrégée:

$$CH_3COO^- + H_2O \rightleftharpoons OH^- + HCH_3COO$$

On peut se rendre compte que l'hydrolyse de $NaCH_3COO$ a conduit à un excès d'ions OH^- dans la solution: le milieu est devenu alcalin. Comme nous l'avons déjà dit, l'eau se dissocie, bien que faiblement, suivant l'équation $H_2O \rightleftharpoons H^+ + OH^-$. Les ions acétate qui fixent les ions hydrogène, font déplacer l'équilibre de dissociation de l'eau vers la droite.

L'hydrolyse du carbonate de sodium s'effectue de façon analogue. Les représentations moléculaire et ionique de cette réaction sont les suivantes:

$$Na_2CO_3 + H_2O \rightleftharpoons NaOH + NaHCO_3$$
$$CO_3^{2-} + H_2O \rightleftharpoons OH^- + HCO_3^-$$

On se rend aisément compte que l'hydrolyse de l'ion est, au fond, un processus inverse de la dissociation:

$$CO_3^{2-} + \underbrace{H^+ + OH^-}_{H_2O} \rightleftharpoons HCO_3^- + OH^- \text{ (hydrolyse)}$$

$$HCO_3^- \rightleftharpoons H^+ + CO_3^{2-} \text{ (dissociation)}$$

Au cours de l'hydrolyse, les ions hydrogène se fixent sur les restes de la molécule d'acide faible. Ainsi, dans un sel formé par une base

forte et un acide faible, c'est l'anion issu de l'acide faible qui est hydrolysé. Par contre, lors de la dissociation, les ions H^+ sont détachés du groupe acide ou de l'acide.

La dissociation des électrolytes faibles étant graduelle, leur hydrolyse doit également se dérouler en plusieurs stades. Le détachement du premier ion hydrogène de l'acide carbonique

$$H_2CO_3 \rightleftharpoons H^+ + HCO_3^-$$

se caractérise par une constante de dissociation $K_1 = 4{,}2\cdot10^{-7}$; celui du second ion hydrogène

$$HCO_3^- \rightleftharpoons H^+ + CO_3^{2-}$$

par $K_2 = 4{,}7\cdot10^{-11}$. Le groupe acide retient donc son second ion hydrogène beaucoup plus solidement que le premier. On en déduit que l'addition des ions hydrogène au cours de la première étape de l'hydrolyse:

$$CO_3^{2-} + H_2O \rightleftharpoons HCO_3^- + OH^-$$

doit être beaucoup plus marquée qu'au cours de la seconde étape:

$$HCO_3^- + H_2O \rightleftharpoons H_2CO_3 + OH^-$$

L'hydrolyse de l'ion carbonate fournit des ions OH^- dont l'accumulation, conformément au principe de Le Chatelier, doit empêcher l'hydrolyse. Voilà pourquoi l'hydrolyse du carbonate de sodium est inhibée en présence d'alcalis, alors qu'en milieu acide il y a fixation des ions hydroxyle et l'hydrolyse s'intensifie.

2° *Hydrolyse des sels dérivés d'une base faible et d'un acide fort.* Un tel sel est, par exemple, le chlorure d'ammonium. Dissous dans l'eau, ce sel se dissocie en ions. L'ion ammonium, reste de base faible, agit sur l'eau selon la réaction

$$NH_4^+ + H_2O \rightleftharpoons NH_4OH + H^+$$

Les ions hydrogène libres issus de cette réaction rendent le milieu acide. L'hydrolyse du chlorure d'ammonium représentée sous la forme moléculaire s'écrit:

$$NH_4Cl + H_2O \rightleftharpoons NH_4OH + HCl$$

Le cas du sulfate d'aluminium peut également servir d'exemple d'une telle hydrolyse. Ce sel, dissous dans l'eau, subit une hydrolyse partielle:

$$Al_2(SO_4)_3 + 2H_2O \rightleftharpoons 2AlOHSO_4 + H_2SO_4$$

$$2Al^{3+} + 3SO_4^{2-} + 2H_2O \rightleftharpoons 2AlOH^{2+} + 2H^+ + 3SO_4^{2-}$$

$$Al^{3+} + H_2O \rightleftharpoons AlOH^{2+} + H^+$$

Il découle de cette équation que c'est l'ion aluminium qui est hydrolysé: cela donne un excès d'ions H^+ et la réaction du milieu devient acide. Les stades suivants de l'hydrolyse ne se réalisent pra-

tiquement pas. L'hydrolyse du sulfate d'aluminium est inhibée en présence d'acides et activée en milieu basique.

3° *Hydrolyse des sels dérivés d'une base faible et d'un acide faible.* Suivant la force de la base et de l'acide qui sont à l'origine de ces sels, trois cas d'hydrolyse sont possibles.

a) *Sel formé par une base faible et un acide faible de force différente.* C'est le cas, par exemple, du cyanure d'ammonium NH_4CN ($K_{NH_4OH} = 1{,}8 \cdot 10^{-5}$ et $K_{HCN} = 5{,}0 \cdot 10^{-10}$).

L'hydrolyse de NH_4CN est représentable comme suit:

$$NH_4CN + H_2O \rightleftharpoons NH_4OH + HCN$$

$$NH_4^+ + CN^- + H_2O \rightleftharpoons NH_4OH + HCN$$

L'hydrolyse portant à la fois sur l'anion et sur le cation, la réaction se trouve déplacée vers la droite beaucoup plus sensiblement que ce serait pour les sels NH_4Cl et NaCN. Dans cette réaction, les cations du sel fixent les ions hydroxyle et les cations, les ions hydrogène. De la sorte, l'hydrolyse du cation favorise celle de l'anion. Comme les ions CN^- attachent les ions H^+ plus solidement que les ions NH_4^+ ne fixent les ions hydroxyle, la solution présente une concentration en ions libres OH^- plus élevée que celle en ions H^+: le milieu est faiblement basique.

b) *Sel formé par une base faible et un acide faible de même force.* Considérons à titre d'exemple l'acétate d'ammonium NH_4CH_3COO. Les constantes de dissociation de NH_4OH et de CH_3COOH sont pratiquement identiques et égales à $1{,}8 \cdot 10^{-5}$. La réaction d'hydrolyse a la forme iono-moléculaire suivante:

$$NH_4^+ + CH_3COO^- + H_2O \rightleftharpoons NH_4OH + CH_3COOH$$

La teneur de la solution en ions acétate et en ions ammonium étant la même et la force de la base et de l'acide identique, la réaction du milieu est neutre.

Ainsi, la réaction du milieu résultant de l'hydrolyse d'un sel formé par une base faible et un acide faible, est fonction de la force relative de la base et de l'acide correspondants. Si leur force est égale, le milieu est neutre.

c) *Sel formé par une polybase faible et un polyacide faible.* Nous allons considérer le cas du sulfure d'aluminium Al_2S_3 que l'on prépare par frittage de l'aluminium avec le soufre. Le sel Al_2S_3 ne figure pas dans la table de solubilité des sels, car sa dissolution s'accompagne de son hydrolyse complète. Comme résultat, on a un précipité gélatineux d'hydroxyde d'aluminium, alors que la solution sent l'hydrogène sulfuré.

L'ion aluminium fixe par hydrolyse les ions OH^-:

$$Al^{3+} + H_2O \rightleftharpoons AlOH^{2+} + H^+$$

et l'ion sulfure, au contraire, les ions H^+:

$$S^{2-} + H_2O \rightleftharpoons HS^- + OH^-$$

La solution ne présente donc aucun excès ni d'ions H^+ ni d'ions OH^-. L'hydrolyse ne s'arrête pas aux premiers stades, mais se poursuit jusqu'à la formation des produits finals: $Al(OH)_3$ et H_2S. Voici l'équation de la réaction d'hydrolyse de ce sel:

$$Al_2S_3 + 6H_2O \rightleftharpoons 2Al(OH)_3 + 3H_2S$$

On voit donc que les sels dérivés des polybases faibles et des polyacides faibles subissent, en solution aqueuse, une hydrolyse poussée et souvent complète.

4° *Les sels dérivés d'une base forte et d'un acide fort ne sont pas hydrolysables.* Leur dissolution dans l'eau ne conduit à aucune rupture de l'équilibre entre les ions H^+ et OH^-, la réaction du milieu demeurant neutre. La réaction d'un tel sel avec l'eau se présente comme suit:

$$NaNO_3 + H_2O \rightleftharpoons NaOH + HNO_3$$

$$Na^+ + NO_3^- + H_2O \rightleftharpoons Na^+ + OH^- + H^+ + NO_3^-$$

En éliminant les ions de même nom dans les deux membres de l'équation, on aboutit à l'équation ionique qui témoigne du maintien de l'équilibre de la réaction de dissociation de l'eau:

$$H_2O \rightleftharpoons H^+ + OH^-$$

Il va de soi qu'une telle solution a une réaction neutre.

La *température* est un des facteurs essentiels qui influent sur l'hydrolyse. Plus elle est élevée, plus l'hydrolyse est intense. Ainsi, si l'on ajoute quelques gouttes de phénolphtaléine à une solution d'acétate de sodium, il n'y aura aucune réaction colorée à température ordinaire (tout au plus une teinte rose légère si la solution d'acétate de sodium est concentrée). Mais, dès qu'on a chauffé la solution, elle se colore en cramoisi, révélant la présence d'ions OH^- en excès:

$$NaCH_3COO + H_2O \rightleftharpoons CH_3COOH + NaOH$$

$$Na^+ + CH_3COO^- + H_2O \rightleftharpoons CH_3COOH + Na^+ + OH^-$$

$$CH_3COO^- + H_2O \rightleftharpoons CH_3COOH + OH^-$$

Une fois la solution refroidie, la teinte cramoisie disparaît. Le processus est donc réversible:

$$CH_3COO^- + H_2O \underset{\text{diminution de température}}{\overset{\text{augmentation de température}}{\rightleftarrows}} CH_3COOH + OH^-$$

L'effet de la température sur l'hydrolyse est également observable pour la solution de $FeCl_3$ lorsque, lors du chauffage, il y a précipitation d'un mélange de sels basiques et d'hydroxyde de fer (III), signe d'une intensification de l'hydrolyse du sel:

$$FeCl_3 + H_2O \rightleftharpoons FeOHCl_2 + HCl$$

$$FeOHCl_2 + H_2O \rightleftharpoons Fe(OH)_2Cl + HCl$$

$$Fe(OH)_2Cl + H_2O \rightleftharpoons Fe(OH)_3 + HCl$$

Sous la forme ionique:

$$Fe^{3+} + H_2O \rightleftharpoons FeOH^{2+} + H^+$$
$$FeOH^{2+} + H_2O \rightleftharpoons Fe(OH)_2^+ + H^+$$
$$Fe(OH)_2^+ + H_2O \rightleftharpoons Fe(OH)_3 + H^+$$

Cette intensification de l'hydrolyse avec élévation de température s'explique par une plus grande dissociation endothermique de l'eau:

$$H_2O \rightleftharpoons H^+ + OH^- - 57\ \text{kJ/mol}$$

Lorsqu'on augmente la température, l'équilibre de cette réaction se déplace dans le sens de la formation d'ions H^+ et OH^-: ceux qui sont nécessaires pour réaliser l'hydrolyse.

Le *degré d'hydrolyse* est le rapport de la quantité du sel hydrolysé à la quantité totale du sel dissous. Plus la base ou l'acide sont faibles, plus le degré d'hydrolyse est élevé: une solution 0,1 N d'acétate de sodium est hydrolysée à 0,08 % et celle de carbonate de sodium à 2,9 %.

L'hydrolyse d'un sel est un processus réversible qui obéit donc à la loi d'action de masse. Cela permet de déduire l'expression mathématique de la constante d'hydrolyse. L'équation de l'hydrolyse de l'acétate de sodium peut s'écrire:

$$CH_3COONa + H_2O \rightleftharpoons CH_3COOH + NaOH$$
$$CH_3COO^- + H_2O \rightleftharpoons CH_3COOH + OH^-$$

D'où

$$K = \frac{[CH_3COOH]\,[OH^-]}{[CH_3COO^-]\,[H_2O]} \quad \text{et} \quad K\,[H_2O] = \frac{[CH_3COOH]\,[OH^-]}{[CH_3COO^-]} = K_h$$

Comme le produit $K\,[H_2O]$ est constant, K_h est une grandeur constante qui exprime l'aptitude d'un sel à être hydrolysé. C'est la *constante d'hydrolyse des sels.*

§ 51. **Electrolyse.** Comme nous l'avons démontré plus haut, les électrolytes diffèrent nettement, en tant que conducteurs, des conducteurs solides de première espèce (métaux, graphite). Dans les électrolytes, l'effet d'un champ électrique continu confère un mouvement orienté aux ions de signes contraires, qu'il s'agisse d'un électrolyte dissous, fondu ou solide. A la cathode ou à l'anode, ces ions captent ou cèdent des électrons, tout en subissant des modifications qualitatives. On voit donc que, si dans un conducteur de première espèce le courant électrique est le mouvement orienté des électrons, dans un électrolyte * c'est le mouvement orienté des ions.

Les processus d'oxydation et de réduction qui ont lieu aux électrodes lorsqu'un courant continu est envoyé dans un système comportant un électrolyte, sont dénommés *électrolyse.* Les réactions chimi-

* Les électrolytes solides sont nommés *conducteurs de seconde espèce.*

ques que l'on observe au cours d'une électrolyse s'effectuent à l'aide de l'énergie du courant électrique amené de l'extérieur. En d'autres termes, lors de l'électrolyse l'énergie électrique se transforme en énergie chimique. Dans ce cas, les processus d'oxydation et de réduction sont séparés: ils se déroulent sur deux électrodes différentes. L'électrode qui assure la réduction est dite *cathode* et celle qui est responsable de l'oxydation, *anode*. La cathode est branchée sur le pôle négatif et attire les cations; l'anode, branchée sur le pôle positif, attire les anions. Le mouvement des électrons dans le circuit extérieur est le résultat de ces processus.

Prenons à titre d'exemple l'électrolyse du chlorure de sodium à l'état fondu.

Fondu, le chlorure de sodium se dissocie en ions Na^+ et Cl^-. Lorsqu'on applique une tension aux électrodes, le courant électrique commence à passer à travers le sel en fusion. Ce courant apparaît du fait que les cations s'approchent de la cathode, captent un électron et se transforment en atomes neutres:

$$Na^+ + e = Na$$

Ces atomes se dégagent à l'électrode correspondante. Les ions chlorure s'approchent de l'anode, cèdent chacun un électron et se transforment également en atomes:

$$Cl^- - e = Cl$$

Deux atomes de chlore se réunissent en molécule

$$2Cl = Cl_2$$

et du chlore gazeux se dégage au-dessus du bain fondu.

Souvent, l'électrolyse des électrolytes en solution dans l'eau se complique du fait de la participation, aux processus d'électrode, d'ions H^+ et OH^-. Ces ions peuvent se décharger aux électrodes en même temps que les ions de l'électrolyte. En outre, les molécules d'eau subissent également une oxydation ou une réduction aux électrodes. Ainsi, l'électrolyse du chlorure de sodium en solution dans l'eau se présente autrement que lorsqu'elle est effectuée à l'état fondu. En solution aqueuse, on voit se décharger à la cathode non plus les ions Na^+, mais les ions H^+. C'est donc l'hydrogène qui se dégage sur la cathode. Quant à l'anode, dans ce cas précis les processus y sont les mêmes, que ce soit à l'état fondu ou en solution.

De plusieurs phénomènes d'électrode possibles dans une situation donnée se réalise celui qui consomme le moins d'énergie. Cette consommation dépend des valeurs des potentiels d'électrode des réactions électrochimiques correspondantes dans les conditions données. Les ions réduits à la cathode sont ceux qui participent à la réaction électrochimique présentant le plus grand potentiel positif d'électrode E. Ainsi, des ions Na^+ et H^+, ce sont les ions H^+ qui se

réduiront sur la cathode, car $E_{2H^+/H_2} = 0$ et $E_{Na^+/Na} = -2{,}71$ V. Dans une solution aqueuse neutre de NaI, on verra également se réduire sur la cathode les ions H^+, puisque $E_{2H^+/H_2} = -0{,}41$ V (en milieu neutre) et $E_{Na^+/Na} = -2{,}71$ V. En ce qui concerne l'oxydation à l'anode, elle fait intervenir avant tout les ions qui participent à la réaction électrochimique ayant le potentiel d'électrode le moins positif. Dans le dernier cas considéré, le choix porte sur les ions I^- et les molécules d'eau. Or, comme $E_{I_2/2I^-} = 0{,}54$ V et $E_{O_2/H_2O} = 0{,}81$ V (en milieu neutre), ce sont les ions I^- qui s'oxyderont.

Au cours de l'électrolyse des solutions aqueuses neutres de NaCl, effectuée à l'aide d'électrodes de platine, les potentiels ($E_{Cl_2/2Cl^-} = 1{,}35$ V et $E_{O_2/H_2O} = 0{,}81$ V) indiqueraient que c'est le dégagement d'oxygène qui est favorisé. Cependant, la réaction d'oxydation des molécules d'eau avec dégagement d'oxygène se trouve inhibée lorsqu'elle est conduite sur une électrode de platine, car son énergie d'activation est alors trop élevée *. Voilà pourquoi on voit se décharger surtout des ions Cl^-.

On peut essayer de calculer la valeur de la tension appliquée à laquelle l'électrolyse doit commencer. En effectuant, par exemple, l'électrolyse à électrodes en platine de l'acide chlorhydrique en solution dans l'eau, on voit se dégager de l'hydrogène à la cathode et du chlore à l'anode. Ces gaz s'adsorbent sur les électrodes créant, au fond, deux nouvelles électrodes: à hydrogène et à chlore. Elles forment l'élément galvanique correspondant dont la force électromotrice (f.é.m.) est donnée par

$$E^\circ = E^\circ_{Cl_2/2Cl^-} - E^\circ_{2H^+/H_2} = = 1{,}358 - 0{,}000 = 1{,}358 \text{ V}$$

En l'absence de certains effets qui compliquent les choses, il suffirait, pour assurer l'électrolyse complète de l'acide chlorhydrique en solution aqueuse, d'appliquer aux électrodes une tension à peine supérieure à 1,358 V. Le signe de la tension appliquée doit être inverse à celui de la force électromotrice (f.é.m.) de l'élément galvanique formé. Cependant, si l'on veut que ces phénomènes d'électrode se réalisent, il faut que les ions s'approchent des électrodes, s'adsorbent à leur surface, se réunissent en molécules après la décharge, et, enfin, se désorbent. Tous ces processus se déroulent avec des vitesses déterminées et consomment une énergie supplémentaire qui correspond à un accroissement de la tension appliquée. Cette tension supplémentaire est appelée *surtension*. Elle se compose de la surtension sur la cathode ΔE_c et de la surtension sur l'anode ΔE_a. De plus, un surcroît de tension est nécessaire pour surmonter la résistance de la solution électrolytique (ΔU), comme c'est le cas pour tout

* En électrochimie, on parle de grande surtension électrolytique.

conducteur d'électricité. Finalement, la tension, à laquelle l'électrolyse se produit (tension de décomposition), est égale à

$$U = E^\circ_a - E^\circ_c + \Delta E_a + \Delta E_c + \Delta U$$

Ordinairement, la surtension n'est pas très élevée dans les réactions cathodiques qui aboutissent à la séparation d'un métal. Mais pour l'hydrogène, la surtension atteint des valeurs relativement élevées: jusqu'à près de 1,8 V. Elle dépend de plusieurs facteurs, dont la matière de la cathode, l'état de sa surface, la densité du courant et autres. La haute surtension d'hydrogène permet d'isoler à la cathode les métaux dont le potentiel d'électrode est plus négatif que le potentiel de l'électrode à hydrogène, c'est-à-dire les métaux qui se trouvent à gauche de l'hydrogène dans la série des tensions.

Les réactions anodiques s'accompagnent souvent de dégagement de gaz. Elles se caractérisent par une surtension assez élevée. Celle d'oxygène atteint normalement des valeurs importantes (de l'ordre de 1,5 V).

Les valeurs que l'on trouve dans les diverses tables sont usuellement celles des potentiels normaux relatifs aux électrodes de référence. En pratique, les processus électrochimiques se déroulent dans des conditions qui diffèrent des conditions normales. Les potentiels d'équilibre réels sont fonction de la concentration, de la température, de la composition de l'électrolyte et parfois aussi de l'acidité du milieu. Il faut connaître la valeur de bien nombreux paramètres si l'on veut prendre en compte tous les facteurs qui déterminent la tension assurant l'électrolyse. D'habitude, on ne fait d'abord qu'estimer la valeur de cette tension que l'on précise ensuite par voie expérimentale.

Un rôle important est celui de la matière dont les électrodes sont faites. Suivant cette matière, les anodes peuvent être *inertes* (en matière non oxydable) ou *actives* (en matière oxydable au cours de l'électrolyse).

Nous allons envisager l'électrolyse du vitriol bleu en solution dans l'eau avec une anode inerte et une anode active. En tant qu'anode inerte nous prendrons, par exemple, une électrode en graphite. Le potentiel d'électrode $E^\circ_{Cu^{2+}/Cu}$ vaut 0,34 V: il est beaucoup plus positif que pour l'électrode à hydrogène. C'est donc du cuivre qu'on verra se déposer sur la cathode au cours de l'électrolyse:

$$Cu^{2+} + 2e = Cu$$

Comme $E^\circ_{OH^-}$ est plus négatif qu'$E^\circ_{SO_4^{2-}}$, le processus anodique sera le suivant:

$$OH^- - 2e = O + H^+ \quad 2O = O_2\uparrow \text{ (en milieu basique)}$$

ou

$$H_2O - 2e = O + 2H^+ \quad 2O = O_2\uparrow \text{ (en milieu acide)}$$

Si l'on se réfère aux valeurs des potentiels d'électrode, l'oxydation anodique des ions OH^- doit être plus aisée que celle de l'eau. Pourtant, la concentration des ions OH^- est de loin inférieure à la concentration de l'eau. Les deux processus sont donc probables. C'est le caractère du milieu (basique, neutre ou acide) qui favorisera l'un ou l'autre.

Lorsqu'on prend en tant qu'anode active du cuivre métallique, l'oxydation anodique est subie non plus par l'eau ou les ions hydroxyle, mais par la matière de l'anode. Cela a lieu parce que $E^\circ_{Cu^{2+}/Cu}$ est moins positif que le potentiel d'oxydation de l'eau. Par conséquent, les ions Cu^{2+} de la solution se déposeront sur la cathode et les atomes de cuivre de l'anode s'oxyderont et passeront en solution sous forme d'ions Cu^{2+}. On constate que pour un nombre donné d'ions cuivre déposées sur la cathode, il y en a autant qui se sont détachés de l'anode au cours de son oxydation. L'électrolyse se poursuivra jusqu'à ce que l'anode soit complètement dissoute. On utilise l'électrolyse à anode en cuivre appliquée à une solution de vitriol bleu pour préparer du cuivre pur par raffinage électrochimique. Au cours de l'électrolyse et de la dissolution de l'anode de cuivre, les impuretés contenues dans le cuivre s'oxydent et passent en solution, ou bien précipitent sous forme de boues.

Afin de prévoir le résultat de l'électrolyse d'une solution électrolytique dans l'eau, on peut se guider sur les faits suivants:

1° Lorsqu'on électrolyse les sels simples des métaux dont le potentiel d'électrode est plus négatif que celui de l'aluminium (y inclus ce dernier), ce sont les ions hydrogène qui se déchargent sur la cathode.

2° En électrolysant les sels simples des métaux ayant un potentiel d'électrode plus positif que celui de l'hydrogène, ce sont les métaux correspondants qui se déposent sur la cathode.

3° Lorsqu'on a à électrolyser des sels des métaux dont le potentiel d'électrode est intermédiaire entre le potentiel de l'aluminium et celui de l'hydrogène, à la cathode il y a simultanément dépôt de métal et dégagement d'hydrogène.

4° Lors de l'électrolyse des sels d'hydracides ou de ces acides mêmes (HCl, HBr, HI, H_2S), on voit apparaître à l'anode les éléments correspondants (Cl_2, Br_2, I_2, S).

5° Si l'on soumet à l'électrolyse les sels d'acides oxygénés ou ces acides mêmes (HNO_3, H_2SO_4, H_3PO_4), c'est l'oxygène qui se dégage à l'anode, car là l'oxydation anodique fait intervenir les ions hydroxyle ou l'eau.

Le physicien et le chimiste anglais Faraday décrivit quantitati. vement les phénomènes qui se produisent au cours de l'électrolyse- Il énonça, dans les années 1830, les lois suivantes:

La masse des substances qui se forment au cours de l'électrolyse est proportionnelle à la quantité d'électricité qui a traversé l'électrolyseur.

Une même quantité d'électricité transforme par électrolyse des quantités équivalentes de composés chimiques différents.

Pour transformer un équivalent de tout corps, il faut faire passer à travers l'électrolyseur 96 500 coulombs d'électricité. Cette quantité d'électricité, dite *faraday* ou *nombre de Faraday*, est désignée par F.

On peut présenter les lois de l'électrolyse sous une forme mathématique:

$$g = \varepsilon It/F$$

où g est la masse d'une substance transformée chimiquement,
ε l'équivalent chimique de cette substance,
I l'intensité de courant (en A),
t la durée de l'électrolyse (en s).

L'examen de cette formule conduit aux conclusions suivantes.

1° Lorsque $It = 96\,500$ C, $g = \varepsilon$. Pour transformer chimiquement un équivalent * d'un corps, il faut faire passer à travers l'électrolyte 96 500 C ou 26,8 A·h d'électricité (1 A·h = 3 600 C).

2° Lorsque $It = 1$ C, $g = \varepsilon/F$. Le rapport ε/F est l'*équivalent électrochimique*. C'est la masse d'une substance transformée chimiquement par passage à travers l'électrolyte d'un coulomb d'électricité.

3° Lorsqu'une même quantité d'électricité passe à travers une série d'électrolytes, les masses des substances réduites à la cathode et oxydées à l'anode sont proportionnelles à leurs équivalents chimiques.

Ainsi, les lois de l'électrolyse permettent une détermination directe des équivalents de diverses substances.

L'électrolyse est largement utilisée industriellement pour séparer et épurer les métaux, pour préparer alcalis caustiques, chlore, hydrogène, acide persulfurique et ses sels, permanganate de potassium et dioxyde de manganèse. Aluminium, magnésium, sodium et cadmium ne sont obtenus que par électrolyse. Le raffinage du cuivre, du nickel et du plomb est entièrement effectué par voie électrochimique.

L'électrolyse sert de base à la galvanostégie et à la galvanoplastie.

La *galvanostégie* consiste à recouvrir une surface métallique avec une couche d'un autre métal. On le fait habituellement pour éviter la corrosion et donner aux articles métalliques un meilleur extérieur. En tant que métaux de protection on utilise le chrome, le nickel, etc. Au cours de l'électrolyse, l'objet sur lequel on porte la couche de protection sert de cathode.

La *galvanoplastie* est destinée à obtenir des empreintes et des copies de différents objets **. Ainsi, pour fabriquer les clichés d'imprimerie ou la copie

* Ici, il s'agit de l'équivalent d'oxydoréduction.

** La galvanoplastie fut découverte en 1836 par l'académicien russe Boris Iakobi.

métallique des disques phonographiques on prépare d'abord leur empreinte sur une plaque de cire. Puis on recouvre la surface du moule de cire avec de la poudre graphitée, lui conférant ainsi une conductivité électrique. Au cours de l'électrolyse, le moule de cire sert de cathode: le métal s'y dépose, formant une copie fidèle de l'objet de départ. La cire est ensuite facile à éliminer par chauffage.

§ 52. Sources chimiques de courant électrique. Les différentes formes de l'énergie, dont l'homme a besoin, ont souvent pour origine l'énergie chimique libérée dans les réactions diverses. La transformation de l'énergie chimique * en chaleur se produit de la façon la plus simple: il suffit pour cela de brûler une substance à l'air. Il est beaucoup plus difficile de transformer l'énergie chimique en électrique **. Dans les centrales thermiques, l'énergie chimique contenue dans la houille ou le pétrole est transformée en énergie thermique par combustion de ces substances. Ensuite, on obtient de l'énergie électrique à l'aide de machines thermiques. Dans les éléments galvaniques, la transformation de l'énergie chimique en électrique est possible, en principe, avec un rendement atteignant cent pour cent. Certainement, le rendement réel est plus bas, mais il peut quand même aller jusqu'à 90 %. Le rendement réalisé dans les centrales thermiques n'est que de l'ordre de 35 %.

Un grand objectif économique consiste à mettre au point des procédés peu chers permettant une transformation directe de l'énergie chimique en électricité. Une des voies pour résoudre ce problème est la création de nouveaux types de piles galvaniques et d'accumulateurs.

Les *éléments galvaniques* — premières sources de courant — parurent au début du XIX[e] s. Dès lors il devint possible d'obtenir d'assez grandes quantités d'énergie. C'est grâce à ces éléments qu'on a pu étudier et mettre en application le phénomène d'électrolyse. La pile Daniell-Iakobi est un des premiers éléments galvaniques. Elle comprend une électrode en zinc plongée dans une solution de sulfate de zinc et une électrode en cuivre immergée dans une solution de sulfate de cuivre. Les deux solutions sont séparées par une cloison poreuse ou bien réunies à l'aide d'une jonction liquide.

Examinons le principe de fonctionnement des éléments galvaniques sur l'exemple de la pile Daniell-Iakobi. Si l'on place une plaque de zinc dans une solution de sulfate de cuivre, on verra se produire, à la surface de la plaque, une réaction d'oxydoréduction:

$$Zn + CuSO_4 = ZnSO_4 + Cu$$

$$Zn + CU^{2+} = Zn^{2+} + Cu$$

Ce processus consiste en ce que les ions cuivre, en se rapprochant de la plaque de zinc, gagnent des électrons et se réduisent en atomes neutres qui se déposent à la surface de la plaque. Les atomes de zinc privés d'électrons passent en solution sous forme d'ions. On assiste donc à un mouvement régularisé d'ions et d'électrons à la surface du zinc métallique : c'est un courant électrique à courte distance. Si l'on veut utiliser ce courant, il faut séparer dans l'espace les processus de perte et de capture d'électrons: c'est ce qui est réalisé dans la pile Daniell-Iakobi.

---

* L'*énergie chimique* est la fraction de l'énergie interne, liée non pas au mouvement chaotique des particules, mais à l'interaction des noyaux et des électrons qui détermine la structure chimique des corps.

** L'*énergie électrique* est celle du mouvement régularisé des électrons. Les électrons et les ions du courant électrique subissent une agitation thermocinétique et la régularité de leur mouvement s'en ressent: les particules chargées s'écartent de temps en temps des lignes de force du champ électrique, bien que, en moyenne, leur déplacement soit orienté.

Lorsque du zinc métallique est plongé dans une solution de $ZnSO_4$, certains atomes de la surface passent en solution sous forme d'ions en laissant des électrons (fig. 54). Au bout de quelque temps un équilibre s'installe:

$$Zn \rightleftharpoons Zn^{2+} + 2e \qquad (1)$$

Un processus analogue a lieu lorsqu'on immerge du cuivre métallique dans une solution de $CuSO_4$:

$$Cu \rightleftharpoons Cu^{2+} + 2e \qquad (2)$$

Dans le cas du zinc, le déplacement de l'équilibre vers la droite est plus important que dans le cas du cuivre. Cela signifie que la plaque de zinc garde plus d'électrons que celle de cuivre. La charge négative de la plaque de zinc

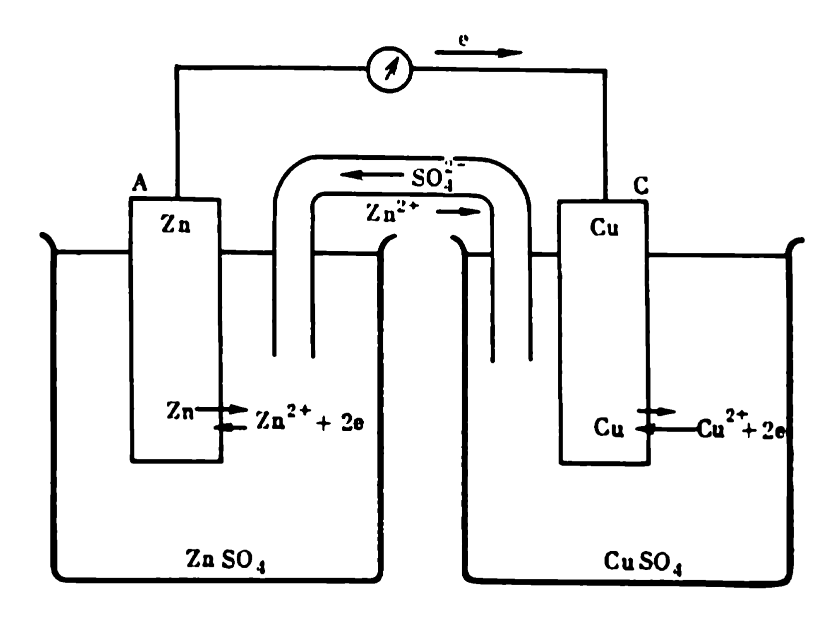


Fig. 54. Pile cuivre-zinc de Daniell-Iakobi

est donc plus importante ou, en d'autres termes, l'électrode de zinc est plus négative que celle de cuivre. Si l'on réunit les deux électrodes à l'aide d'un conducteur, leurs charges s'égaliseront, des électrons passant de la plaque de zinc vers celle de cuivre. Ce passage provoque, conformément au principe de Le Chatelier, un déplacement des équilibres (1) et (2). L'électrode de zinc perdant des électrons, l'équilibre (1) se déplace vers la droite: le zinc se dissout. Par contre, l'équilibre (2) se déplace vers la gauche, car l'électrode de cuivre porte désormais plus d'électrons. Par conséquent, des ions cuivre s'approcheront de l'électrode, capteront des électrons et se déposeront sous forme d'atomes à la surface du métal. Suite au déplacement des équilibres (1) et (2), il y a accumulation d'ions positifs Zn^{2+} autour de l'électrode de zinc et d'ions négatifs SO_4^{2-} autour de l'électrode de cuivre. Pour avoir un circuit électrique fermé, il faut relier les deux solutions par un conducteur d'ions. C'est, par exemple, un tube en verre rempli de solution de $ZnSO_4$ ou de $CuSO_4$. Alors, des ions SO_4^{2-} migreront de l'électrode de cuivre vers celle de zinc et les ions zinc, au contraire, de l'électrode de zinc vers celle de cuivre. L'égalité des charges des deux solutions sera ainsi assurée et la pile galvanique pourra fonctionner.

On voit donc qu'il est impossible de créer une pile galvanique qui ne comporterait que des métaux: il faut toujours aussi un électrolyte. L'énergie électrique qui naît dans les piles galvaniques a pour origine des transformations d'oxy-

dation et de réduction, auxquelles répond un saut de potentiel entre l'électrode et la solution.

La différence de potentiel (la tension) entre les électrodes d'une pile galvanique est une de ses caractéristiques essentielles. Elle se rapporte à un tel état de la pile où les électrodes sont en équilibre chimique avec la solution qui les entoure et où le courant qui passe entre les électrodes est infiniment petit: cas des électrodes disjointes. Cette tension est dite *force électromotrice* (f.é.m.). On la déduit de la différence des potentiels d'électrode correspondants. Connaissant les potentiels d'électrode normaux

$$Zn^{2+} + 2e = Zn \qquad E^{\circ}_{Zn^{2+}/Zn} = -0{,}76 \text{ V}$$

$$Cu^{2+} + 2e = Cu \qquad E^{\circ}_{Cu^{2+}/Cu} = 0{,}34 \text{ V}$$

on obtient la f.é.m. normale pour la pile Daniell-Iakobi

$$E^{\circ}_{Cu-Zn} = E^{\circ}_{Cu^{2+}/Cu} - E^{\circ}_{Zn^{2+}/Zn} = 0{,}34 - (-0{,}76) = 1{,}10 \text{ V}$$

en soustrayant la valeur du potentiel de l'électrode moins positive de celle du potentiel de l'électrode plus positif.

Les électrodes des piles galvaniques peuvent être de deux types. Dans le premier cas, l'électrode participe directement aux réactions d'oxydoréduc-

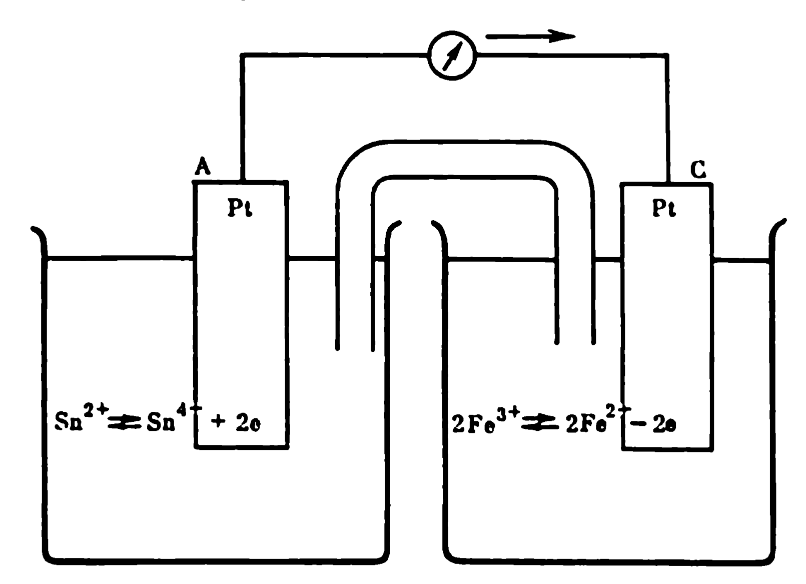


Fig. 55. Pile galvanique à électrodes inertes fonctionnant par oxydoréduction

tion: c'est ce qu'on observe pour la pile considérée. De tels éléments sont *à électrode consommable* (*active*). Dans le second cas, l'électrode ne sert qu'à transmettre les électrons. Une pile galvanique à électrodes du second type est représentée sur la figure 55. La demi-pile gauche est constituée de la solution d'un mélange de sels de Sn^{2+} et de Sn^{4+} dans laquelle est plongée une électrode de platine. L'équilibre qui s'établit à la surface de l'électrode:

$$Sn^{4+} + 2e \rightleftharpoons Sn^{2+}$$

détermine son potentiel. Dans la demi-pile droite, l'électrode de platine est plongée dans la solution d'un mélange de sels de Fe^{2+} et de Fe^{3+}. L'équilibre à la surface de la seconde électrode

$$Fe^{3+} + e \rightleftharpoons Fe^{2+}$$

détermine son potentiel. De telles piles galvaniques sont dites *à électrodes inertes.*

Les éléments galvaniques se subdivisent à leur tour en deux types: primaires et secondaires. Les éléments primaires ne peuvent être rechargés, une fois leur substance active consommée. Il n'y est pas possible d'inverser le processus d'électrode en changeant le sens du courant. Usuellement, on donne à ces éléments galvaniques le nom de *pile*. Les éléments secondaires peuvent être régénérés (rechargés) après leur épuisement en inversant le sens du courant. C'est la réversibilité électrochimique des électrodes qui rend un tel rechargement possible. Ces éléments galvaniques, utilisés pour obtenir de l'énergie électrique, sont dénommés *accumulateurs*. Les accumulateurs emmagasinent de l'énergie électrique sous forme d'énergie chimique. Nous allons considérer deux accumulateurs usuels: acide (au plomb) et alcalin (au fer-nickel).

Accumulateur au plomb. Le pôle positif de cet accumulateur est constitué par une électrode en dioxyde de plomb. Ce dernier remplit sous forme de pâte les mailles d'une grille de plomb. L'électrode de plomb sert de pôle négatif. On utilise comme électrolyte une solution aqueuse à 25-30 % d'acide sulfurique. L'équation ci-après représente le processus de génération de courant dans un accumulateur au plomb (la réaction se produit de gauche à droite):

$$Pb + PbO_2 + 2H_2SO_4 \underset{\text{charge}}{\overset{\text{décharge}}{\rightleftarrows}} 2PbSO_4 + 2H_2O$$

Lors de la recharge les réactions se produisent dans le sens inverse.

Au pôle négatif on a la réaction

$$Pb \rightleftarrows Pb^{2+} + 2e$$

Les ions Pb^{2+} se déposent sur l'anode sous forme de sulfate de plomb $PbSO_4$, peu soluble. Au pôle positif on observe la réaction

$$PbO_2 + 4H^+ + 2e \rightleftarrows Pb^{2+} + 2H_2O$$

et les ions Pb^{2+} se déposent sur la cathode sous forme de $PbSO_4$.

La f.é.m. d'un accumulateur au plomb croît avec la concentration de l'électrolyte en acide sulfurique. Ainsi, s'il y a 240 g d'acide sulfurique par litre d'électrolyte, sa f.é.m. vaut 2,0 V, alors qu'à 420 g/l elle atteint 2,1 V. Au cours de la décharge de l'accumulateur, l'acide sulfurique est progressivement fixé et la f.é.m. diminue. La concentration de l'acide sulfurique permet de juger du degré de décharge d'un accumulateur. En pratique, il s'avère plus commode de mesurer la densité de la solution de H_2SO_4 qui est une fonction de la concentration.

Il ne faut pas que la décharge d'un accumulateur au plomb soit trop importante: si sa f.é.m. descend jusqu'à 1,8 V, on peut considérer que l'accumulateur est complètement épuisé. La présence d'impuretés fait baisser le rendement d'un accumulateur. Il faut donc que les matériaux dont il est fait soient de haute pureté. L'eau qu'il contient s'évapore au cours du fonctionnement et se décompose en partie lors de la recharge, d'où la nécessité de rajouter de temps en temps de l'eau distillée. Il ne faut pas qu'un accumulateur reste longtemps déchargé. Comme on sait, sa décharge conduit à la formation de sulfate de plomb. Ce sulfate est d'abord finement dispersé, mais, avec le temps, de gros cristaux se forment par recristallisation. Ces cristaux détruisent les parois des électrodes, mettant l'accumulateur hors de service. On évite ce processus, dit *sulfatation des plaques*, en rechargeant l'accumulateur immédiatement après la décharge.

Accumulateur alcalin. Une plaque de fer (ou de cadmium) de grande surface constitue le pôle négatif d'un tel accumulateur, le pôle positif étant en nickel rempli d'oxyde de nickel (III). Une solution à 20 % d'hydroxyde de potassium sert d'électrolyte. La charge et la décharge (génération de courant) d'un accu-

mulateur alcalin se produisent suivant l'équation

$$Fe + Ni_2O_3 + 3H_2O \underset{\text{charge}}{\overset{\text{décharge}}{\rightleftarrows}} Fe(OH)_2 + 2Ni(OH)_2$$

Au pôle négatif se produisent les réactions

$$Fe \rightleftarrows Fe^{2+} + 2e$$

$$Fe^{2+} + 2OH^- \rightleftarrows Fe(OH)_2$$

Au pôle positif on a:

$$Ni_2O_3 + 3H_2O + 2e \rightleftarrows 2Ni^{2+} + 6OH^-$$

$$Ni^{2+} + 2OH^- \rightleftarrows Ni(OH)_2$$

Ainsi que dans l'accumulateur au plomb, les électrodes sont poreuses à surface développée. La f.é.m. de l'accumulateur alcalin vaut 1,3 V. D'habitude, ces accumulateurs sont commercialisés sous forme de *batteries* comportant plusieurs couples disposés en série.

Il ne s'agit pas actuellement d'obtenir de grosses quantités d'énergie électrique à l'aide d'éléments galvaniques de puissance unitaire élevée. Il est beaucoup plus simple et rentable d'utiliser à cet effet les centrales thermiques, hydro-électriques et électronucléaires. Cependant, il y a chaque année de plus en plus d'appareils industriels ou ménagers qui demandent des sources de courant autonomes, légères et peu encombrantes. Les autos et les avions modernes, les appareils de radio et électriques à transistors, les montres électroniques et les avertisseurs, les satellites artificiels et les laboratoires spatiales ont besoin d'une large gamme d'éléments galvaniques. Il y a des cas où rien ne peut les remplacer en tant que source de courant. Leurs dimensions et formes peuvent être les plus diverses. Ils ne comportent aucune pièce mobile soumise à l'usure et sont relativement légers, autonomes, peu sensibles aux vibrations. Ils fonctionnent sans bruit et se prêtent bien au réglage.

CHAPITRE VIII

SOUS-GROUPE PRINCIPAL DU GROUPE VII

HYDROGÈNE

§ 53. **Hydrogène à l'état naturel.** La situation de l'hydrogène au sein de la classification périodique des éléments est assez ambiguë. Autrefois, on le plaçait dans le sous-groupe principal du groupe I. Aujourd'hui, on le dispose plus souvent au début du sous-groupe des halogènes. Les arguments en faveur de son classement au début du sous-groupe des métaux alcalins sont les suivants.

1° De même que les métaux alcalins, l'hydrogène est au degré d'oxydation +1 dans la plupart de ses combinaisons.

2° Pareillement aux métaux alcalins, l'hydrogène possède des propriétés réductrices nettement marquées.

3° Les réactions de déplacement réciproque sont caractéristiques de l'hydrogène et des métaux, y compris les métaux alcalins.

Les traits suivants font ressembler l'hydrogène aux halogènes.

1° Ainsi que les atomes des halogènes, l'atome d'hydrogène est capable de fixer un électron en formant l'ion hydrogène isoélectronique à l'atome du gaz rare le plus voisin.

2° Tout comme les halogènes légers, l'hydrogène — corps simple — est gazeux dans les conditions normales et sa molécule se compose de deux atomes.

3° L'hydrogène combiné est remplaçable par un halogène. La chimie organique dispose de nombreux exemples de réactions pareilles.

4° Le potentiel d'ionisation de l'hydrogène est comparable à ceux des halogènes. Ainsi, le potentiel d'ionisation de l'atome d'hydrogène vaut 13,6 eV, celui de l'atome de fluor 17,4 eV et celui de l'atome de lithium seulement 5,6 eV.

L'hydrogène est un des plus répandus éléments terrestres. La teneur totale en hydrogène de l'écorce terrestre est égale à 1 % (massiques). Si l'on exprime cette quantité en termes atomiques, il se trouve que pour 100 atomes constituant l'écorce terrestre, il y en a 17 d'hydrogène.

Outre l'hydrogène léger ^1_1H, on connaît bien ses deux autres isotopes: le *deutérium* ^2_1D et le *tritium* ^3_1T. Le rôle du deutérium est

important dans la technique atomique. L'eau lourde D_2O sert à ralentir les neutrons dans les piles nucléaires. Le tritium est l'isotope radioactif de l'hydrogène. En se désintégrant, son noyau émet une particule β et se transforme en noyau de l'atome d'hélium (isotope de l'hélium de nombre de masse 3):

$$^3_1T \rightarrow \beta + ^3_2He$$

En substituant le tritium à l'hydrogène léger (ordinaire) combiné, on obtient des produits « marqués », largement utilisés en chimie et en médecine.

§ 54. **Préparation et propriétés de l'hydrogène.** En laboratoire, l'hydrogène est usuellement préparé par l'action d'un acide (acide chlorhydrique ou sulfurique dilué) sur le zinc:

$$Zn + H_2SO_4 = ZnSO_4 + H_2$$

Les procédés industriels partent d'une matière première moins chère. C'est ainsi qu'on fait agir de la vapeur d'eau sur du charbon incandescent:

$$C + H_2O = CO + H_2$$

Le mélange qui en résulte est appelé *gaz à l'eau.* En présence d'un catalyseur (Fe_2O_3), à 500 °C, l'oxyde de carbone (II) est transformable en CO_2 suivant la réaction

$$CO + H_2O = CO_2 + H_2$$

On n'a aucune difficulté à débarrasser l'hydrogène de CO_2.

L'industrie utilise de grandes quantités d'hydrogène pour fabriquer l'ammoniac. Par hydrogénation (addition d'hydrogène) on transforme les combustibles solides (houille, schistes) ainsi que les combustibles liquides lourds (résidus de transformation du pétrole et du goudron de houille) en combustible léger pour moteurs.

L'hydrogénation des huiles végétales (d'hélianthe, de coton, de soja) permet d'obtenir des graisses solides utilisées dans la fabrication de margarine, dans la savonnerie, etc. L'hydrogénation des huiles conduit à des glycérides saturés fondant plus haut que les corps gras de départ.

Chimiquement, l'hydrogène est un corps assez actif. Il agit facilement, à température élevée, sur plusieurs non-métaux : chlore, brome, oxygène, soufre et autres. La réaction explosive avec le fluor se produit dès la température ordinaire:

$$H_2 + F_2 = 2HF + 535 \text{ kJ}$$

L'hydrogène manifeste ses propriétés réductrices en déplaçant des métaux de leurs sels ou oxydes:

$$CuO + H_2 = Cu + H_2O$$

Dans l'interaction avec les métaux actifs (alcalins et alcalinoterreux), l'hydrogène se comporte en oxydant:

$$2Na + H_2 = 2NaH$$

L'hydrogène des *hydrures* alcalins et alcalinoterreux est au degré d'oxydation —1. Les hydrures des métaux alcalins ont l'aspect et les propriétés physiques qui les font ressembler aux halogénures des mêmes métaux. En agissant sur l'eau, ils forment de l'hydrogène:

$$NaH + H_2O = NaOH + H_2\uparrow$$

On connaît actuellement les hydrures de la plupart des éléments chimiques. Leurs propriétés et leur structure permettent de les classer en quatre groupes:
hydrures gazeux ou volatils: $(BH_3)_2$, NH_3, CH_4,
hydrures salins: NaH, CaH_2,
hydrures polymères: $(BeH_2)_x$, $(AlH_3)_x$,
hydrures interstitiels (métalloïdes): composés non stoechiométriques que l'on peut considérer comme des solutions solides d'hydrogène dans un métal (par exemple, hydrogène en solution dans le palladium).

L'activité chimique de l'hydrogène est particulièrement élevée au moment de son dégagement (à l'état naissant). Cela est dû au fait qu'au premier instant (lors de l'interaction du zinc avec un acide par exemple), l'hydrogène a la forme atomique. Dans les réactions où l'hydrogène intervient sous sa forme atomique, aucune énergie n'est dépensée pour rompre les liaisons H—H, comme c'est le cas en présence de molécules H_2. On sait que la molécule d'hydrogène est assez stable: l'énergie de sa liaison chimique s'élève à 430 kJ/mol. A la différence de l'hydrogène moléculaire, l'hydrogène atomique réagit dès la température ordinaire en réduisant les oxydes métalliques, en se combinant à l'oxygène moléculaire, au soufre, au phosphore et à l'arsenic.

HALOGNES

§ 55. **Généralités.** On appelle halogènes les éléments fluor, chlore, brome, iode et astate *.

Tableau 15

Certaines propriétés des atomes d'halogènes

Elément	Numéro atomique	Configuration des deux dernières couches électroniques (état fondamental)	Rayon, nm	Premier potentiel d'ionisation, kJ/mol	Electronégativité relative (selon Pauling)
F	9	$1s^22s^22p^5$	0,072	1682	4,0
Cl	17	$2s^22p^63s^23p^5$	0,099	1255	3,0
Br	35	$3s^23p^63d^{10}4s^24p^5$	0,114	1142	2,8
I	53	$4s^24p^64d^{10}5s^25p^5$	0,133	1008	2,6

* L'astate ne sera pas considéré dans ce livre.

L'examen de la structure électronique des atomes d'halogènes (*Tableau 15*) montre qu'à chacun de ces atomes manque un électron pour avoir une couche stable à 8 électrons. Les halogènes sont donc aptes à capter un électron pour former un ion négatif:

$$:\!\ddot{\underset{\cdot\cdot}{\mathrm{Cl}}}\cdot + e \rightarrow :\!\ddot{\underset{\cdot\cdot}{\mathrm{Cl}}}\!: \quad \text{ou} \quad \mathrm{Cl} + e \rightarrow \mathrm{Cl}^-$$

La molécule de chlore résulte de l'accouplement des électrons célibataires de deux atomes de chlore:

$$:\!\ddot{\underset{\cdot\cdot}{\mathrm{Cl}}}\cdot + \cdot\ddot{\underset{\cdot\cdot}{\mathrm{Cl}}}\!: \rightarrow :\!\ddot{\underset{\cdot\cdot}{\mathrm{Cl}}}\!:\!\ddot{\underset{\cdot\cdot}{\mathrm{Cl}}}\!:$$

Le fait que les atomes d'halogènes portent sur leur niveau énergétique extérieur un électron non apparié est à l'origine de leur état univalent. Pour pouvoir manifester des valences plus élevées, l'atome doit s'exciter en désaccouplant ses doublets électroniques et en faisant passer un de ses électrons *p* ou *s* sur le sous-niveau énergétique suivant (*d*).

Comme l'excitation d'un électron, liée à sa transition sur le niveau énergétique suivant, demande une trop grande consommation d'énergie, le fluor est toujours univalent. Les halogènes qui suivent le fluor dans la classification périodique possèdent sur leur couche de valence des orbitales *d* vacantes. L'énergie nécessaire pour assurer une transition électronique à l'intérieur d'un même niveau énergétique est beaucoup moins importante. Une telle excitation pour l'atome de chlore peut être représentée comme suit:

$3s^2$	$3p^6$			$3d^{10}$					
↓↑	↓↑	↓↑	↓						Etat fondamental
↓↑	↓↑	↓	↓	↓					Premier état excité
↓↑	↓	↓	↓	↓	↓				Deuxième état excité
↓	↓	↓	↓	↓	↓	↓			Troisième état excité

Ainsi, le chlore, le brome et l'iode peuvent présenter dans leurs combinaisons une valence égale à 1, 3, 5 ou 7. L'énergie dépensée pour exciter les atomes se trouve compensée par celle qui se dégage lors de la formation de nouvelles liaisons chimiques.

§ 56. **Propriétés physiques des halogènes.** Le fluor et le chlore sont gazeux dans les conditions normales (*Tableau 16*). Le fluor est jaune très pâle et le chlore vert-jaune. Le brome est un liquide brun-rouge et l'iode un solide brun foncé à éclat métallique qui forme par chauffage des vapeurs d'un violet foncé. Lorsqu'on refroidit ses vapeurs, l'iode redevient solide sans passer par l'état liquide *.

* Au cours d'un chauffage rapide, surtout sous pression, l'iode fond à 113,7 °C.

Le passage direct d'un corps de l'état solide à l'état gazeux est dénommé *sublimation*. On s'en sert souvent pour purifier les corps (iode sublimé).

La volatilité des halogènes diminue parallèlement à l'augmentation de la charge du noyau atomique qui s'accompagne de l'accroissement des forces intermoléculaires qui retiennent les molécules des halogènes dans le réseau.

Tableau 16

Propriétés physiques des halogènes

	Fluor	Chlore	Brome	Iode
Etat d'agrégation à 20 °C	Gaz	Gaz	Liquide	Solide
Couleur du gaz ou de la vapeur	Jaune clair	Vert-jaune	Brun-rouge	Violet foncé
Taux de dissociation thermique des molécules à 1000 °C, %	4,3	0,035	0,23	2,8
Masse volumique, kg/m³	1110 (liq)	1560 (liq)	3120	4940
Température, °C:				
de fusion	—219,6	—101,3	—7,3	113,7
d'ébullition	—188,1	—34,1	57,9	182,8

Tous les halogènes possèdent une odeur forte et sont très toxiques. Aspirés même à faible dose, ils provoquent une irritation des voies respiratoires et des muqueuses buccale et nasale; à forte dose, ils ont un effet suffocant. Le fluor provoque l'inflammation des muqueuses et de fortes brûlures cutanées. Les lésions dues aux halogènes liquides sont rebelles à la guérison.

La solubilité des halogènes dans l'eau est variable. Il est impossible de préparer une solution aqueuse de fluor, car ce dernier réagit sur l'eau. Dans un volume d'eau on dissout 2,3 volumes de chlore à 20 °C. La solution de chlore dans l'eau, d'une couleur vert-jaune, est appelée *eau de chlore*. Pour le brome, la solubilité dans l'eau est approximativement égale à 3,5 g/l et pour l'iode, à 0,3 g/l. La solution aqueuse de brome, l'*eau de brome*, est colorée en brun-rouge. L'*eau d'iode* est usuellement préparée en ajoutant à l'eau une faible quantité d'iodure de potassium.

Le brome et l'iode sont mieux solubles dans divers solvants organiques (alcool, benzène, essence). Lorsqu'on agite du brome ou de l'iode avec un solvant organique, leur plus grande partie passe dans le solvant. Les halogènes à liaison moléculaire covalente (non polaire) se dissolvent le mieux dans les solvants organiques à molécules non ou peu polaires.

§ 57. **Propriétés chimiques des halogènes.** Les halogènes forment des molécules diatomiques qui ne se dissocient en atomes qu'à hautes températures (v. *Tableau 16*). Lorsque deux atomes d'halogène se rapprochent, les nuages de leurs électrons *p* non appariés se recouvrent en formant une molécule X_2 (X=halogène) dans laquelle l'atome d'halogène acquiert une structure à huit électrons. Les halogènes agissent énergiquement, avec dégagement de chaleur, sur les métaux en formant des sels (le mot halogène est dérivé des mots grecs *hals* sel, et *gennân* engendrer). Ainsi, un fil de cuivre chauffé devient incandescent en présence de chlore. La même chose se produit pour une limaille de fer chauffée, alors que le fer en poudre brûle dans le chlore sans aucun chauffage préalable. Le chlore agit sur le cuivre et le fer suivant les réactions

$$Cu + Cl_2 = CuCl_2 \quad \text{et} \quad 2Fe + 3Cl_2 = 2FeCl_3$$

Le fluor et le chlore se combinent avec la plupart des métaux dans les conditions ordinaires. En l'absence d'eau, il se forme parfois à la surface de métaux une pellicule dense qui protège le métal (le chlore sec liquéfié est transporté dans les bouteilles en acier.) Le brome et l'iode sont moins actifs que le chlore, mais ils réagissent quand même avec plusieurs métaux dans les conditions normales.

Les halogènes entrent en réaction avec l'hydrogène en formant une combinaison de composition HX:

$$H_2 + X_2 = 2HX$$

Le fluor réagit sur l'hydrogène avec explosion en dégageant 535 kJ d'énergie. La réaction du chlore avec l'hydrogène est très lente dans les conditions ordinaires, mais sous l'action de la lumière solaire directe ou à température élevée, cette réaction est également explosive. Ce phénomène a trouvé son explication dans le cadre de la théorie des réactions en chaîne *.

Dans certaines réactions photochimiques, un quantum de lumière (photon) absorbé provoque une chaîne de réactions consécutives. Au cours de la synthèse de chlorure d'hydrogène à partir d'hydrogène et de chlore, pour chaque photon absorbé il se forme jusqu'à 100 molécules HCl. Ce processus consiste en ce que l'énergie du rayonnement ultraviolet provoque la dissociation de la molécule de chlore en atomes, ces derniers réagissant ensuite sur les molécules d'hydrogène pour engendrer une molécule de chlorure d'hydrogène et un atome d'hydrogène. Cet atome réagit à son tour sur une molécule de chlore en formant une molécule de chlorure d'hydrogène et un atome de chlore, et ainsi de suite. On a, de la sorte, une chaîne de réactions consécutives:

$$Cl_2 + \text{Photon} \rightarrow Cl\cdot + Cl\cdot$$
$$Cl\cdot + H_2 \rightarrow HCl + H\cdot$$
$$H\cdot + Cl_2 \rightarrow HCl + Cl\cdot$$

Les réactions de ce type sont dites *en chaîne*.

* En 1956, l'académicien soviétique Nikolaï Séménov s'est vu décerner un prix Nobel pour avoir élaboré cette théorie.

Le brome et l'iode ne réagissent sur l'hydrogène qu'à température élevée, la réaction étant limitée dans le cas de l'iode, car l'iodure d'hydrogène formé suivant la réaction

$$H_2 + I_2 \rightleftharpoons 2HI$$

est facilement décomposable.

Le fluor, le plus électronégatif de tous les éléments chimiques (v. *Tableau 15*), est au degré d'oxydation —1 dans toutes ses combinaisons, y compris celle avec l'oxygène (OF_2). Les autres halogènes peuvent présenter, par contre, des degrés positifs. Le fluor entre en réaction avec la quasi-totalité des corps simples ou composés, dont certains gaz rares. En réagissant sur l'oxyde de silicium (IV) amorphe, le fluor s'enflamme:

$$2F_2 + SiO_2 = SiF_4 + O_2$$

Etant un oxydant très fort, le fluor décompose l'eau:

$$2F_2 + 2H_2O = 4HF + O_2$$

Le chlore réagit sur l'eau à la lumière, donnant les acides chlorhydr ique et hypochloreux:

$$Cl_2 + H_2O \rightleftharpoons HCl + HOCl$$

Le brome en solution dans l'eau forme également les acides bromhydrique et hypobromeux qui s'y trouvent en équilibre avec le brome.

Dans les conditions normales ou à température élevée, les halogènes se combinent directement à nombreux non-métaux. C'est ainsi que le phosphore introduit dans le chlore s'enflamme en donnant du chlorure de phosphore (III) et du chlorure de phosphore (V):

$$2P + 3Cl_2 = 2PCl_3 \quad \text{et} \quad PCl_3 + Cl_2 = PCl_5$$

Le phosphore se combine énergiquement au brome (à froid) et à l'iode (à chaud). L'azote, l'oxygène et certains autres non-métaux ne réagissent pas directement avec les halogènes.

La réaction caractéristique de l'iode est son interaction avec l'amidon. Le composé qui se forme est d'un bleu intense. Cette réaction permet de détecter l'iode, même si sa concentration dans une solution est inférieure à 10^{-5} mol/l. La chimie analytique se sert largement de la réaction iode-amidon.

Dans la série F-Cl-Br-I, l'activité chimique (pouvoir oxydant) va décroissant du fluor à l'iode, corrélativement à l'augmentation progressive des rayons et à la diminution du premier potentiel d'ionisation de leurs atomes (v. *Tableau 15*). Le fluor déplace donc de leurs combinaisons le chlore, le brome et l'iode, le chlore déplace le

brome et l'iode, et le brome ne déplace que l'iode:

$$Cl_2 + 2NaBr = Br_2 + 2NaCl$$

$$Cl_2 + 2KI = I_2 + 2KCl$$

$$Br_2 + 2KI = I_2 + 2KBr$$

§ 58. **Halogènes à l'état naturel.** Aucun halogène, à l'exception de l'iode, ne se trouve dans la nature à l'état libre. Les sels qui en contiennent se rencontrent sous forme de gîtes ou à l'état dissous dans l'eau des mers et des lacs ainsi que dans les eaux de sources pétrolifères.

Le fluor est contenu dans les minéraux: la *fluorite* CaF_2, la *cryolithe* Na_3AlF_6 et l'*apatite* $Ca_2 (PO_4)_3$ (F, Cl). L'écorce terrestre en renferme 0,08 % (massiques).

Le *sel gemme* (*halite*) NaCl est une des combinaisons naturelles du chlore. Ses gisements se sont formés par dessèchement de mers et de lacs. Le chlorure de sodium se trouve en quantités importantes dans l'eau des océans, des mers et des lacs salins. Le chlore entre également dans la composition d'une roche constituée principalement par un mélange cristallin des minéraux *halite* NaCl, *sylvine* KCl et *carnallite* $KCl \cdot MgCl_2 \cdot 6H_2O$. La teneur en chlore de l'écocre terrestre s'élève à 0,2 % (massiques).

L'iode et le brome se rencontrent sous forme d'impuretés isomorphes dans les chlorures de Na, K et Mg. A l'état libre, l'iode est contenu dans les eaux de gisement de pétrole et dans certaines algues marines, telle la laminaire. La proportion du brome dans l'écorce terrestre atteint $3 \cdot 10^{-3}$ et celle de l'iode $4 \cdot 10^{-4}$ % (massiques).

§ 59. **Préparation des halogènes.** On obtient le fluor par électrolyse de composés fluorés (ordinairement, de KHF_2 à l'état fondu) suivant le schéma

$$KHF_2 \rightarrow KF + HF$$

$$2HF \rightleftarrows 2H^+ + 2F^-$$

A la cathode | A l'anode

$2H^+ + 2e = H_2$ ← | → $2F^- - 2e = F_2$

Pour préparer du fluor en laboratoire, on place le sel KHF_2, facilement fusible, dans un récipient en cuivre *2* (fig. 56) qui sert de cathode. L'anode, constituée par un fil en nickel de gros diamètre, se trouve à l'intérieur du cylindre de cuivre *1* muni d'orifices dans sa partie inférieure. L'électrolyseur est équipé d'évents.

A l'échelle industrielle, l'électrolyse est conduite dans un électrolyseur en acier dont les parois servent d'anode. Comme cathode, on utilise des tiges en graphite. Entre la cathode et l'anode, il y a une membrane qui sépare l'hydrogène du fluor.

Le chlore est obtenu par électrolyse de solutions concentrées de chlorure de sodium dans l'eau. Du chlore se dégage sur l'anode de charbon, alors que sur la cathode il y a dégagement d'hydrogène. Dans la solution, on voit s'accumuler de l'hydroxyde de sodium. Les réactions sont les suivantes:

$$2NaCl \rightleftarrows 2Na^{+} + 2Cl^{-}$$

A la cathode: $2H_2O + 2e = H_2 + 2OH^{-}$

A l'anode: $2Cl^{-} - 2e = Cl_2$

En solution: $2Na^{+} + 2OH^{-} = 2NaOH$

Dans les laboratoires, on obtient le chlore en faisant agir de l'acide chlorhydrique concentré sur des oxydants forts:

$$MnO_2 + 4HCl = MnCl_2 + 2H_2O + Cl_2$$

$$2KMnO_4 + 16HCl = 2KCl + 2MnCl_2 + 8H_2O + 5Cl_2$$

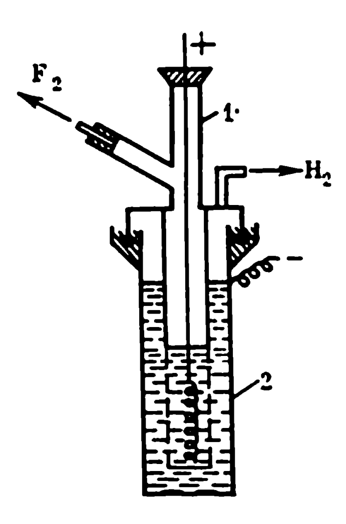


Fig. 56. Electrolyseur pour préparation de fluor:
1, 2 — cylindres de cuivre

Le brome est tiré de l'eau de certains lacs salins, de l'eau de mer, parfois des composés bromés entrant dans la composition de sels fossiles, des eaux de gisement. L'iode est extrait des eaux de gisement ainsi que des cendres d'algues marines. Au cours de la préparation de brome et d'iode, on peut utiliser l'aptitude du chlore à les déplacer des halogénures (v. pp. 223-224).

§ 60. Halogénures d'hydrogène, acides halohydriques et leurs sels. On appelle *halogénures d'hydrogène* les corps constitués d'un hydrogène et d'un halogène. A l'exception de l'hydrogène fluoré, tous les halogénures d'hydrogène sont des gaz incolores. Le fluorure d'hydrogène est dans les conditions ordinaires un liquide bas-bouillant: l'acide fluorhydrique. Sa température d'ébullition relativement élevée (*Tableau 17*) est due à l'association des molécules HF. Les halogénures d'hydrogène se caractérisent par une odeur forte, fument à l'air, irritent les parois des voies respiratoires (surtout le fluorure d'hydrogène).

Les molécules des halogénures d'hydrogène sont polaires, d'où leur bonne solubilité dans l'eau avec formation d'acides de formule générale HX. Ces acides se dissocient en solution aqueuse suivant les schémas

$$HX + H_2O \rightleftarrows H_3O^{+} + X^{-} \quad \text{ou} \quad HX \rightleftarrows H^{+} + X^{-}$$

Le *fluorure d'hydrogène* se prépare par interaction de la fluorite CaF_2 avec de l'acide sulfurique concentré dans un four en acier à 120-300 °C:

$$CaF_2 + H_2SO_4 = CaSO_4 + 2HF$$

15–01151

Tableau 17

Propriétés des halogénures d'hydrogène

	HF	HCl	HBr	HI
Chaleur de formation à partir des éléments, kJ/mol	268	92	38	−25
Longueur de la liaison H—X, nm	0,092	0,128	0,141	0,162
Moment dipolaire de la molécule à l'état gazeux, $\mu \cdot 10^{-30}$ C·m	6,34	3,5	2,71	1,25
Température, °C:				
de fusion	−83	−114	−87	−51
d'ébullition	20	−85	−67	−35
Solubilité à 10 °C, mol/l	—	14	15	12
Degré de dissociation pour la solution 0,1 N, %	9,00	92,6	93,5	95,0

Le *chlorure d'hydrogène* est obtenu par plusieurs procédés, dont le plus répandu à l'heure actuelle est la synthèse à partir des éléments:

$$H_2 + Cl_2 = 2HCl + 185\ kJ$$

Beaucoup de chlorure d'hydrogène se forme en tant que sous-produit au cours de la chloration de composés organiques:

$$RH + Cl_2 = RCl + HCl\ (R = \text{radical organique})$$

Un autre procédé industriel d'obtention de HCl consiste à chauffer du chlorure de sodium en présence d'acide sulfurique concentré:

$$2NaCl + H_2SO_4 = Na_2SO_4 + 2HCl\uparrow$$

L'hydrogène bromé ou iodé ne peut être obtenu par ce procédé, car ces deux halogénures s'oxydent en présence de H_2SO_4 concentré. On les prépare par hydrolyse du bromure de phosphore (III) ou de l'iodure de phosphore (III):

$$PBr_3 + 3H_2O = H_3PO_3 + 3HBr \quad \text{et} \quad PI_3 + 3H_2O = H_3PO_3 + 3HI$$

HF excepté, tous les autres halogénures d'hydrogène, dissous dans l'eau, forment des acides forts. La constante de dissociation de l'*acide fluorhydrique* est égale à $6,7 \cdot 10^{-4}$. Cela veut dire qu'en solution aqueuse 0,1 N, HF ne se dissocie qu'à 9 %, du fait de l'existence de liaisons hydrogène et d'association des molécules HF.

Une particularité du fluorure d'hydrogène et de l'acide fluorhydrique est leur action sur l'oxyde de silicium (IV):

$$SiO_2 + 4HF = SiF_4 + 2H_2O$$

Le verre comportant de l'oxyde de silicium (IV), on ne peut préparer ou conserver HF dans les récipients en verre ou céramiques. Le fluorure d'hydrogène liquide anhydre dissout parfaitement de nombreux sels.

L'*acide chlorhydrique* est un liquide incolore d'une odeur forte qui renferme 42 % HCl à 18 °C.

Dans le commerce, on trouve l'acide chlorhydrique de concentrations différentes. L'acide chlorhydrique utilisé comme réactif possède une densité de 1190 kg/m³ et renferme près de 37 % de chlorure d'hydrogène. L'acide chlorhydrique industriel (acide muriatique) contient au moins 31 % de HCl (on le prépare par synthèse directe à partir de chlore et d'hydrogène). Pour transporter l'acide chlorhydrique, on utilise des bouteilles en verre ou des réservoirs métalliques caoutchoutés (revêtus à l'intérieur d'une couche de caoutchouc).

Les *acides iodhydrique* et *bromhydrique* diffèrent notablement de l'acide chlorhydrique par leur comportement envers les oxydants. Ils sont oxydés par l'oxygène moléculaire dès la température ordinaire (l'action de la lumière accélère cette réaction), l'oxydation de l'acide bromhydrique étant beaucoup plus lente que celle de l'acide iodhydrique.

Les sels des acides halohydriques ont un comportement variable dans l'eau. La plupart des *chlorures* présentent une bonne solubilité dans l'eau. Les chlorures d'Ag (I), Pb (II), Cu (I) et Hg (I) sont peu solubles. La solubilité des *bromures* et des *iodures* est comparable à celle des chlorures, tandis que les *fluorures* possèdent, dans la plupart des cas, une mauvaise solubilité dans l'eau: seuls les fluorures de Na, K, Al, Sn et Ag se dissolvent bien.

La très mauvaise solubilité et la coloration différente d'AgCl (blanc), AgBr (jaune pâle) et AgI (jaune) sont utilisées pour identifier les anions chlore, brome et iode.

§ 61. Combinaisons oxygénées des halogènes. Les halogènes ne réagissent pas directement sur l'oxygène, mais il est possible de préparer, par voie indirecte, des composés oxygénés pour tous les halogènes (à l'exception du fluor) où leur degré d'oxydation peut varier entre +1 et +7. Le fluor forme la combinaison OF_2 dans laquelle il est au degré —1.

Le *fluorure d'oxygène* OF_2 est un gaz incolore dont l'odeur rappelle celle de l'ozone. C'est l'unique composé où l'oxygène possède un degré d'oxydation positif. On le prépare par réaction du fluor sur l'eau ou sur une solution à 2 % de NaOH.

La dissolution du chlore dans l'eau s'accompagne d'une réaction réversible (hydrolyse) :

$$Cl_2 + H_2O \rightleftharpoons HCl + HOCl$$

où l'équilibre ne s'installe que lorsqu'un tiers environ de tout le chlore dissous a réagi. Cette interaction est liée à la polarisation de la molécule de chlore : déplacement du doublet électronique commun vers un des atomes de chlore sous l'effet des molécules polaires d'eau :

$$:\ddot{\underset{..}{Cl}}:\ddot{\underset{..}{Cl}}: + H:\ddot{\underset{..}{O}}:H \rightleftharpoons \overset{-}{H:\ddot{\underset{..}{Cl}}:} + \overset{+}{:\ddot{\underset{..}{Cl}}:\ddot{\underset{..}{O}}:H}$$

L'hydrolyse du chlore est donc une réaction d'oxydoréduction au cours de laquelle un des atomes de chlore se réduit et l'autre s'oxyde.

L'*acide hypochloreux* est très faible ($K = 3{,}7 \cdot 10^{-8}$ à 18 °C) et instable même en solution diluée. Au fur et à mesure de sa décomposition

$$HClO \rightleftharpoons HCl + O$$

l'équilibre de la réaction

$$Cl_2 + H_2O \rightleftharpoons HCl + HOCl$$

se déplace vers la droite. Finalement, tout le chlore a réagi sur l'eau et seul l'acide chlorhydrique reste en solution. La lumière accélère cette réaction, voilà pourquoi l'eau de chlore est à conserver à l'abri de la lumière. L'acide hypochloreux est un oxydant très fort.

Le chlore complètement sec n'agit pas sur les colorants, mais en présence d'humidité on observe une destruction rapide des matières colorantes par l'oxygène atomique dégagé au cours de la décomposition de l'acide hypochloreux.

Les sels de l'acide hypochloreux sont dits *hypochlorites*.

Il est possible de faire déplacer vers la droite l'équilibre de l'hydrolyse du chlore si l'on fait passer ce dernier non pas dans l'eau, mais dans une solution alcaline :

$$Cl_2 + KOH = KClO + KCl + H_2O$$

L'action du chlore sur la chaux éteinte (blanche) $Ca(OH)_2$ conduit au *chlorure de chaux* :

$$Cl_2 + Ca(OH)_2 = CaOCl_2 + H_2O$$

que l'on peut considérer comme un sel mixte des acides hypochloreux et chlorhydrique $\left(Ca\begin{matrix} \diagup Cl \\ \diagdown OCl \end{matrix}\right)$. Le chlorure de chaux est une poudre blanche qui sent fort le chlore.

La décomposition de l'acide hypochloreux en présence de substances absorbant l'eau (tel $CaCl_2$) permet d'obtenir un gaz brun-jau-

ne instable sentant le chlore : l'*oxyde de chlore* (I) Cl_2O qui est l'*anhydride de l'acide hypochloreux*.

L'acide hypochloreux anhydre subit, en solution dans l'eau, trois transformations différentes qui se produisent simultanément et indépendamment les unes des autres (réactions parallèles *) :

$$HOCl = HCl + O \qquad (a)$$

$$2HOCl = H_2O + Cl_2O \qquad (b)$$

$$3HOCl = 2HCl + HClO_3 \qquad (c)$$

En faisant varier les conditions, on peut obtenir que la réaction se produise de préférence selon un de ces mécanismes : suivant l'équation (a) sous l'effet de la lumière solaire directe ou en présence de substances pouvant se combiner à l'oxygène ou encore en présence de certains catalyseurs (sels de cobalt, etc.) ; suivant l'équation (b) en présence de corps absorbant l'eau (comme $CaCl_2$) ; suivant l'équation (c) à haute température.

Lorsqu'on fait passer du chlore dans une solution alcaline chaude, on assiste aux processus suivants :

$$3Cl_2 + 3H_2O \rightleftharpoons 3HCl + 3HOCl$$

$$3HOCl \rightarrow 2HCl + HClO_3$$

$$5HCl + HClO_3 + 6KOH = 5KCl + KClO_3 + 6H_2O$$

Au total :

$$3Cl_2 + 6KOH = KClO_3 + 5KCl + 3H_2O$$

Le *chlorate de potassium* formé (*sel de Berthollet*) $KClO_3$ qui, à la différence du chlorure de potassium, est mal soluble dans l'eau, cristallise, une fois la solution refroidie.

L'*acide chlorique* se forme suivant la réaction d'échange

$$Ba(ClO_3)_2 + H_2SO_4 = BaSO_4\downarrow + 2HClO_3$$

et n'existe qu'en solution. C'est un acide fort et un oxydant énergique, bien que ses sels en solution n'aient pas de propriétés oxydantes. Tous les sels de $HClO_3$ (*chlorates*) sont toxiques. On ne connaît aucun anhydride qui correspondrait à l'acide chlorique.

Une oxydation ménagée des chlorates donne un gaz jaune très instable : l'*oxyde de chlore* (IV) ClO_2. Ainsi, si l'on porte à 60 °C un mélange humide de chlorate de potassium et d'acide oxalique, on voit se produire la réaction

$$2KClO_3 + H_2C_2O_4 = K_2CO_3 + CO_2 + H_2O + 2ClO_2$$

L'action de l'oxyde de chlore (IV) sur une solution d'alcali conduit au *chlorite* (sel de l'acide chloreux) :

$$2ClO_2 + 2KOH = KClO_3 + KClO_2 + H_2O$$

* Si un ou plusieurs corps peuvent réagir simultanément suivant deux directions ou plus, de telles réactions sont dites *parallèles*.

L'*acide chloreux* $HClO_2$ est peu stable. Sa force et son pouvoir oxydant le placent en position intermédiaire entre les acides hypochloreux et chlorique.

Soumis au chauffage, $KClO_3$ fond d'abord pour commencer à se décomposer ensuite, vers 400 °C, suivant deux directions:

$$2KClO_3 = 2KCl + 3O_2 \quad \text{(en présence du catalyseur } MnO_2\text{)}$$

$$4KClO_3 = KCl + 3KClO_4 \quad \text{(en l'absence de catalyseur)}$$

Le *perchlorate de potassium* $KClO_4$, peu soluble, est facilement séparé de KCl qui possède une bonne solubilité.

L'*acide perchlorique* anhydre $HCLO_4$ (le perchlorate de potassium est son sel) est un liquide fumant très hydrophile. Il est instable et peut exploser au cours du stockage. Porté au-dessus de 90 °C, $HClO_4$ se décompose en explosant. Il explose également au contact des substances organiques (bois, charbon, etc.). C'est un des plus forts acides. Ses solutions diluées n'ont aucun pouvoir oxydant. Ainsi que l'acide même, la plupart des *perchlorates* sont incolores, bien solubles dans l'eau et les solvants organiques, ils se décomposent au-dessus de 300-600 °C avec dégagement d'oxygène. Leur préparation industrielle se fait par électrolyse des solutions de chlorates:

$$KClO_3 + H_2O = H_2 + KClO_4$$

La confrontation des propriétés chimiques essentielles (de l'acidité et du pouvoir oxydant) des oxoacides du chlore fait voir que les propriétés acides s'accentuent et les propriétés oxydantes s'atténuent parallèlement à l'augmentation du degré d'oxydation du chlore:

$$\xrightarrow{\text{Renforcement des propriétés acides}}$$

$$HOCl, \; HClO_2, \; HClO_3 \; HClO_4$$

$$\xleftarrow[\text{Renforcement de l'activité oxydante}]{}$$

Les sels des oxoacides du chlore ne manifestent aucun pouvoir oxydant en milieu neutre ou alcalin. On peut expliquer l'accentuation des propriétés acides dans la série ci-dessus par l'affaiblissement de la liaison H—O, provoqué par l'accroissement de la charge effective positive sur l'atome de chlore avec, comme résultat, son attraction plus intense exercée sur les atomes d'oxygène. De plus, la répulsion réciproque des atomes d'hydrogène et de chlore, qui portent des charges de même signe, croît avec l'augmentation de la charge sur l'atome de chlore. Cette loi générale d'affaiblissement de la liaison H—O avec augmentation de la charge effective positive de l'atome central (soufre, azote, etc.) est valable pour tous les oxoacides.

Etant des oxydants forts, les oxoacides halogénés sont faciles à réduire. Un halogène est un oxydant d'autant plus fort et se réduit donc d'autant plus facilement, que son degré d'oxydation est moins élevé. La nature des produits de la réduction est fonction de l'acidité du milieu, de la force et de la quantité du réducteur, de la tempéra-

ture. Nous donnons ci-après quelques exemples de réactions où des composés oxygénés du chlore se comportent en oxydants:

$$5HClO_3 + 6P + 9H_2O = 6H_3PO_4 + 5HCl$$
$$HClO_4 + 4SO_2 + 4H_2O = 4H_2SO_4 + HCl$$
$$5HOCl + Br_2 + H_2O = 2HBrO_3 + 5HCl$$
$$6FeSO_4 + KClO_3 + 3H_2SO_4 = 3Fe_2(SO_4)_3 + KCl + 3H_2O$$

Il est aisé de se rendre compte des propriétés des combinaisons oxygénées du brome et de l'iode en partant de la réaction réversible:

$$X_2 + H_2O \rightleftharpoons HX + HOX$$

Lorsqu'on passe du chlore au brome et puis à l'iode, l'équilibre de cette réaction est déplacé de plus en plus vers la gauche.

Les *acides hypobromeux* et *hypoiodeux* ne sont connus que sous forme de solutions. Le long de la série HOCl-HOBr-HOI on voit diminuer la stabilité, le pouvoir oxydant et la force des acides. A côté de la décomposition selon la réaction

$$HOX = HX + O$$

les acides hypobromeux et hypoiodeux présentent également l'équilibre

$$3HOX \rightleftharpoons HXO_3 + 2HX$$

qui conduit à la formation des acides *bromique* $HBrO_3$ et *iodique* HIO_3.

L'acide bromique n'existe qu'en solution, alors que l'acide iodique peut avoir la forme de cristaux incolores facilement solubles. Les propriétés de l'acide bromique le rapprochent de l'acide chlorique, tandis que toutes les propriétés acides et oxydantes de l'acide iodique sont accusées beaucoup moins que chez $HClO_3$.

De même que les chlorates, les *bromates* et les *iodates* n'ont aucun caractère oxydant en milieu neutre et alcalin. Une déshydratation prudente de HIO_3 peut permettre d'obtenir de l'*oxyde d'iode* (V) I_2O_5, poudre blanche déliquescente qui, dissoute dans l'eau, redevient acide iodique. Cet oxyde d'iode est un oxydant fort qu'on utilise dans la gazométrie pour identifier l'oxyde de carbone (II)

$$I_2O_5 + 5CO = 5CO_2 + I_2$$

L'acide *perbromique* $HBrO_4$, obtenu tout récemment, n'a pas encore été suffisamment étudié.

L'*acide periodique* HIO_4 est un corps cristallin incolore que l'on isole ordinairement sous forme du cristallohydrate $HIO_4 \cdot 2H_2O$. On peut le préparer par électrolyse de l'acide iodique:

$$HIO_3 + H_2O = H_2 + HIO_4$$

Cet acide, ainsi que ses sels (*periodates*), est bien étudié. Ses propriétés acides sont moins marquées que chez $HClO_4$, mais son pouvoir

oxydant est beaucoup plus net. L'acide periodique $HIO_4 \cdot 2H_2O$ a le comportement d'un acide pentabasique.

§ 62. **Applications des halogènes et de leurs composés.** On utilise le fluor liquide en tant qu'oxydant des propergols. On s'en sert massivement pour préparer des composés organiques fluorés et, en faibles quantités, pour obtenir ClF_3 (oxydant des carburéacteurs liquides et agent de fluoration), SbF_3, fluorures de Ca, Ag, Mn, Al (agents de fluoration). Les divers composés du fluor trouvent des applications multiples: le *fluorure d'hydrogène* sert à obtenir le fluor et la cryolithe synthétique K_3AlF_6, à graver sur verre et à synthétiser différents hydrocarbures fluorés. Les fluoro et les chlorofluorohydrocarbures de la série grasse sont souvent employés comme agents frigorifiques.

Le chlore sert à préparer du chlorure d'hydrogène et de l'acide chlorhydrique, à blanchir les étoffes et la pâte à papier, à désinfecter l'eau potable (quelque 1,5 g par 1 m^3 d'eau), à fabriquer chlorure de chaux, composés organiques chlorés, substances toxiques. Le chlorure d'hydrogène, l'acide chlorhydrique et ses sels sont d'un large usage industriel : fabrication de résines et caoutchoucs synthétiques et d'autres produits d'hydrochloruration des composés organiques pour le *chlorure d'hydrogène* ; préparation de chlorures de zinc, manganèse, fer et autres métaux, élimination des carbonates, oxydes et autres dépôts et impuretés de la surface de métaux et des forages pour l'*acide chlorhydrique*.

Le *chlorure de sodium* sert d'assaisonnement indispensable, c'est aussi un produit conservant. On en tire le chlore. C'est la matière de base de la fabrication d'hydroxyde et de carbonate de sodium. On l'emploie dans la teinture, la savonnerie, etc.

Le brome est utilisé dans les dopes ajoutés aux combustibles moteur et aussi pour préparer les *bromures de potassium* et *de sodium* (médecine, photographie).

Pour préparer la teinture d'iode (solution alcoolique à 5 % d'iode), on prend de l'iode sublimé. L'*iodure de potassium* est employé dans la médecine et la chimie analytique et l'*iodure d'argent* dans la fabrication de matériel sensible.

Parmi les composés oxygénés des halogènes, on utilise le plus fréquemment les hypochlorites, les chlorates et les perchlorates. L'*hypochlorite de potassium*, oxydant fort, est utilisé pour le blanchiment des tissus de coton et de lin ainsi que de la pâte à papier. La réaction suit le schéma :

$$KClO + H_2O + CO_2 = KHCO_3 + HClO$$
$$HClO = HCl + O$$

Le *chlorure de chaux* $CaOCl_2$ est utilisé comme décontaminant et désinfectant, le *sel de Berthollet* $KClO_3$ dans la fabrication d'allumettes, les *perchlorates* dans la pyrotechnie.

CHAPITRE IX

SOUS-GROUPE PRINCIPAL DU GROUPE VI

§ 63. **Généralités.** Le sous-groupe principal du groupe VI de la classification périodique de Mendéléev comprend les éléments oxygène, soufre, sélénium, tellure et polonium. Le niveau énergétique extérieur des atomes de ces éléments (*Tableau 18*) comporte six électrons (dont deux sur le sous-niveau *s* et quatre sur le sous-niveau *p*), d'où leur tendance à compléter leur niveau externe jusqu'à l'octet.

Tableau 18

Certaines propriétés des atomes des éléments du sous-groupe principal du groupe VI

Elément	Numéro atomique	Configuration des deux dernières couches électroniques (état fondamental)	Rayon, nm	Premier potentiel d'ionisation, kJ/mol	Electronégativité relative (selon Pauling)
O	8	$1s^2 2s^2 2p^4$	0,073	1314	3,2
S	16	$2s^2 2p^6 3s^2 3p^4$	0,102	999	2,5
Se	34	$3s^2 3p^6 3d^{10} 4s^2 4p^4$	0,116	941	2,4
Te	52	$4s^2 4p^6 4d^{10} 5s^2 5p^4$	0,~~135~~	870	2,1
Po	84	$5s^2 5p^6 5d^{10} 6s^2 6p^4$			2,3

Les atomes des éléments considérés (à l'exception du polonium) ne forment pas de cations, bien qu'ils soient porteurs d'une charge effective positive dans certaines de leurs combinaisons (SF_4, TeF_4). Par contre, la formation d'anions M^{2-} en est caractéristique.

Les éléments de ce sous-groupe ont un caractère non métallique marqué (mais moins accusé que chez les halogènes). Ils forment aisément des combinaisons avec les métaux, telles que Na_2O, Na_2S, Na_2Se, Na_2Te que l'on appelle respectivement oxyde, sulfure, séléniure et tellurure. Ces éléments se combinent à l'hydrogène pour donner des composés H_2M (H_2O, H_2S, H_2Se, H_2Te).

L'eau est un électrolyte amphotère, car elle se dissocie, simultanément, en ions hydrogène et ions hydroxyle. Les solutions aqueuses de sulfure, séléniure et tellurure d'hydrogène sont des acides faibles dont la force croît et la stabilité baisse de l'acide sulfhydrique à l'acide tellurhydrique. L'eau ne commence à se décomposer qu'à 1000 °C, alors que le tellurure d'hydrogène est instable même à température ordinaire. Lorsqu'une mole de H_2O se forme à partir de ses éléments, il y a dégagement de 243 kJ, tandis que la formation de 1 mole de H_2S ne donne que 19 kJ d'énergie. En ce qui concerne H_2Se et H_2Te, leur formation s'effectue avec absorption, respectivement, de 80 et 143 kJ. D'autre part, la chaleur de formation (et, donc, la stabilité chimique) des combinaisons oxygénés va croissant dans l'ordre S-Se-Te.

L'atome d'oxygène n'a pas d'orbitales vacantes sur sa couche électronique de valence (v. *Tableau 18*). Voilà pourquoi, à la différence des autres éléments de ce groupe, l'oxygène n'est jamais tétra ou hexavalent. Suite à son électronégativité élevée (v. *Tableau 19*), l'oxygène porte une charge effective négative dans ses combinaisons, excepté OF_2 où il est au degré + 2. Tous les autres éléments de ce groupe ont des degrés d'oxydation positifs jusqu'à + 6 lorsqu'ils sont combinés à l'oxygène.

Tableau 19

Propriétés physiques des éléments du sous-groupe principal du groupe VI

	Oxygène	Soufre	Sélénium	Tellure
Etat d'agrégation	Gaz	Solide	Solide	Solide
Masse volumique, kg/m³	1140 (liq)	2070	4790	6240
Température, °C:				
de fusion	−218,9	119	220,2	452
d'ébullition	−182,96	444,6	688	1396

Quelques propriétés physiques de l'oxygène, du soufre, du sélénium et du tellure à l'état libre figurent au *Tableau 19*. Le polonium et ses combinaisons, dont les propriétés chimiques sont mal connues, ne seront pas considérés ici.

OXYGÈNE

§ 64. Propriétés et obtention de l'oxygène. Oxygène à l'état naturel et son rôle. L'oxygène est un gaz incolore, inodore et insipide. Il est peu soluble dans l'eau: 3 volumes d'oxygène dans 100 volu-

mes d'eau à 20 °C. A la pression normale, l'oxygène se liquéfie à — 182,96 °C et se solidifie à — 218, 9 °C (v. *Tableau 19*). A l'état liquide et solide, l'oxygène est bleu pâle. Sa molécule est diatomique, non polaire.

La préparation industrielle de l'oxygène se fait, principalement, par distillation fractionnée de l'air liquide. Il est stocké et transporté en bouteilles d'acier. Dans les conditions de laboratoire, l'oxygène est préparé par décomposition de substances riches en cet élément. Usuellement, c'est le chlorate (v. p. 230) ou le permanganate de potassium $KMnO_4$. Ce dernier se décompose suivant la réaction :

$$2KMnO_4 = K_2MnO_4 + MnO_2 + O_2$$

La propriété chimique la plus importante de l'oxygène est son aptitude à se combiner à la plupart des corps simples avec dégagement de chaleur et de lumière. Souvent, pour provoquer la combustion d'un corps dans l'oxygène, on est obligé d'élever la température, car l'oxygène est un corps assez inerte à la température ordinaire (la liaison entre les atomes d'oxygène est très résistante). A côté de la combustion, on connaît de nombreux phénomènes d'oxydation lente par intervention de l'oxygène : respiration des organismes vivants, corrosion des métaux, putréfaction, etc. La chaleur dégagée se disperse dans l'espace environnant, mais parfois elle s'accumule et peut provoquer une inflammation. C'est ainsi que s'enflamment spontanément les chiffons encrassés, le foin humide, la paille, le charbon et autres substances combustibles.

Tous les phénomènes d'oxydation sont beaucoup plus énergiques dans l'oxygène pur qu'à l'air. Ainsi, un copeau qui se consume lentement à l'air, s'enflamme et brûle d'un feu clair dès qu'on l'a introduit dans de l'oxygène pur. Le soufre qui donne une flamme à peine visible à l'air, brûle d'une flamme lilas très vive dans l'oxygène pur. Une aiguille d'acier, portée à l'incandescence à l'air et introduite dans un récipient contenant de l'oxygène pur, s'oxyde énergiquement en faisant jaillir des étincelles.

L'oxygène est l'élément le plus répandu sur notre planète : il forme 49 % de la masse totale de l'écorce terrestre, l'hydrosphère et l'atmosphère. L'air en renferme quelque 21 % (volumiques) ou 23 % (massiques).

L'oxygène de l'air est sans cesse consommé dans les phénomènes de respiration, combustion, putréfaction, corrosion, etc. Parallèlement, sa quantité dans l'air est constamment renouvelée sous l'effet de la lumière solaire. Les végétaux dégagent dans l'atmosphère, grâce aux processus de nutrition, à peu près 6 fois plus d'oxygène qu'ils ne consomment pour la respiration.

Très souvent, l'oxygène se trouve dans la nature à l'état combiné. Il entre dans la composition de l'eau, des minéraux et des organismes vivants. L'eau renferme 88,89 % (massiques) d'oxygène. La partie

de l'écorce terrestre, accessible à l'homme, en contient 47,3 % (massiques) sous forme d'oxydes et de sels oxygénés. C'est aussi un élément constitutif de l'organisme de l'homme, des animaux et des végétaux. Dans les organismes vivants, il y en a quelque 65 % (massiques).

Le rôle technique et industriel de l'oxygène est extrêmement important. Les brûleurs spéciaux où les gaz combustibles sont brûlés dans le courant d'oxygène pur, donnent une température de loin supérieure à celle que la flamme a dans l'air. La flamme de l'hydrogène brûlé dans un courant d'oxygène atteint 2000 °C et celle de l'acétylène 3000 °C. La flamme de ces gaz est utilisée pour souder et couper les métaux, pour fondre du platine, du quartz et d'autres matières très difficilement fusibles. On se sert de l'oxygène liquide ou de l'air liquide enrichi en oxygène pour préparer des mélanges explosifs.

Le mélange de toute masse poreuse combustible avec de l'oxygène liquide est explosif. On donne à ces mélanges explosifs (ou détonants) le nom d'*oxyliquites* (*oxylignites*). Ces explosifs puissants remplacent avec succès la dynamite dans la construction de tunnels ou dans l'exploitation en carrière des gisements de minerais.

La cartouche à oxygène liquide est un petit sac rempli d'une masse combustible poreuse (foin, paille, sciure, charbon) et muni d'un allumeur électrique. Cette cartouche est chargée immédiatement avant l'utilisation en la plongeant dans de l'oxygène liquide.

L'oxygène liquide est un des composants utilisés pour la propulsion des fusées. L'oxygène aide à intensifier certains procédés métallurgiques et chimiques. On l'emploie de plus en plus largement dans divers appareils spéciaux, dont on équipe les avions, les sous-marins, les mines ou les hôpitaux.

§ 65. **Ozone.** On appelle ozone une variété allotropique de l'oxygène, dont la molécule comporte trois atomes d'oxygène (O_3). C'est un gaz bleu clair d'une odeur caractéristique, 1,5 fois plus lourd que l'oxygène et beaucoup mieux soluble dans l'eau. Il fond à — 192 °C et bout à — 112 °C. L'ozone est bleu foncé à l'état liquide et presque noir à l'état solide.

Dans la nature, l'ozone se forme à partir de l'oxygène de l'air au cours des décharges atmosphériques ($3O_2 \rightleftharpoons 2O_3$), ainsi que par oxydation de la résine des conifères. L'air contenant un peu d'ozone a un effet favorable sur l'organisme humain, car il tue les microorganismes pathogènes. On considère comme particulièrement sain l'air des bois de conifères qui renferme toujours une certaine quantité d'ozone.

Ordinairement, l'ozone est préparé par action d'une décharge silencieuse (décharge électrique sans étincelles) sur l'oxygène gazeux. L'ozoneur utilisé en laboratoire est schématisé sur la figure 57. Son élément principal est constitué par deux tubes en verre, dont l'un est placé à l'intérieur de l'autre, entre lesquels on fait passer de l'oxy-

gène (ou de l'air) parfaitement sec. Dans le tube interne, il y a une tige métallique et le tube externe est enroulé d'un filament métallique. La tige et le filament sont réunis aux pôles d'une bobine à haute tension. La décharge silencieuse a lieu dans l'espace entre les parois des deux tubes. L'oxygène qui en sort renferme quelques pour cent d'ozone.

La propriété chimique la plus caractéristique de l'ozone est sa très grande activité oxydante. Bien des corps qui ne réagissent pas

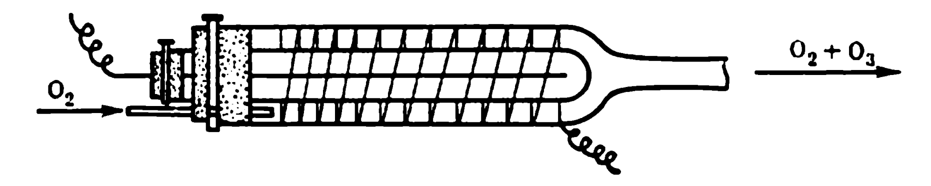


Fig. 57. Schéma d'un ozoneur élémentaire

avec l'oxygène à la température normale, entrent en réaction avec l'ozone. C'est ainsi qu'en faisant passer de l'air ozoné renfermant 2-3 % (massiques) d'ozone, dans une solution aqueuse d'iodure de potassium, on voit se libérer de l'iode (la solution se colore en bleu en présence d'amidon) :

$$O_3 + 2KI + H_2O = I_2 + 2KOH + O_2$$

L'argent métallique noircit sous l'effet de l'ozone en formant à sa surface de l'oxyde d'argent (II) :

$$Ag + O_3 = AgO + O_2$$

Dans l'atmosphère d'ozone, le sulfure de plomb se transforme en sulfate suivant la réaction

$$PbS + 2O_3 = PbSO_4 + O_2$$

A la différence de l'oxygène, l'ozone oxyde à froid de nombreuses substances organiques. Ainsi, il détruit les tuyaux en caoutchouc. L'air ozoné oxyde énergiquement l'éther, l'alcool, du coton imbibé de térébenthine qui s'enflamment. En tant qu'oxydant fort, l'ozone est utilisable pour parachever l'épuration de l'eau potable afin de la débarrasser des microorganismes pathogènes ainsi que pour établir la constitution chimique des molécules de certains corps.

Principales combinaisons de l'oxygène

§ 66. **Eau.** L'eau est la substance la plus répandue sur la Terre. Elle recouvre 3/4 de la surface du globe terrestre (océans, mers, lacs, glaciers). De grandes quantités d'eau sont contenues dans l'atmosphère et dans la croûte terrestre. Notre planète est littéralement imprégnée d'eau et enveloppée de vapeur d'eau. L'eau participe au cycle

complexe des transformations de la chaleur, de l'humidité et des corps sur la Terre. Tout organisme vivant en comporte.

L'organisme des animaux et des plantes renferme en moyenne plus de 50 % d'eau. Celui de l'homme en est constitué à 65 % (jusqu'à 75 % pour un nouveau-né et 60 % pour un adulte). La perte, par l'organisme humain, de 10 % de son eau peut être fatale. On peut donc dire que l'eau est indissociable de la Vie sur notre planète. Le rôle vital de l'eau est connu à l'homme depuis des temps reculés. Ce n'est pas par hasard qu'Aristote compta l'eau parmi les quatre éléments (principes indestructibles) de la Nature.

La réserve globale de l'eau libre sur la Terre s'exprime par une quantité immense : 1,4 milliards de km³. A peu près la même quantité d'eau se trouve à l'état lié (physiquement ou chimiquement) dans les roches sédimentaires ou cristallines. Cependant, les réserves en eau douce potable sont très limitées.

Les besoins en eau de la population, de l'industrie et de l'agriculture croissent d'année en année. Plusieurs chercheurs prédisent pour l'avenir la famine d'eau. Selon les démographes *, la population de notre planète doublera vers 2000 pour atteindre un niveau supérieur à 6 milliards, tandis que la consommation d'eau douce se multipliera par cinq. Voilà pourquoi aucun problème n'est aussi actuel que la protection des ressources d'eau et l'épuration des eaux résiduaires.

En U.R.S.S., on accorde une très grande attention aux problèmes relatifs à l'utilisation rationnelle et surtout à la protection des ressources d'eau.

L'eau pure est transparente et incolore. Elle n'a aucune odeur ni saveur (la saveur de l'eau potable est due aux sels et gaz qui y sont dissous en faibles quantités). L'eau possède certaines propriétés physiques spécifiques qui la distinguent des autres liquides. Nous avons déjà parlé de la température d'ébullition anomalement élevée de l'eau dans la série des composés H_2O-H_2S-H_2Se-H_2Te. On sait bien, de plus, qu'en gelant l'eau se dilate au lieu de se comprimer comme le font la plupart des autres liquides. La glace est donc moins dense que l'eau : elle flotte à sa surface. Ce fait a une importance vitale pour la flore et la faune aquatiques. Si la glace était plus dense que l'eau, cette dernière gèlerait jusqu'au fond, créant des conditions extrêmement difficiles pour les organismes vivants.

En règle générale, la densité des corps augmente lorsque la température baisse. La densité de l'eau liquide est maximale à 4 °C et non pas à 0 °C. Cette propriété de l'eau empêche les cours d'eau, les étangs, les lacs, etc., de geler complètement, car au-dessous de 4 °C les couches supérieures, moins denses, ne se mélangent plus aux couches inférieures, dont la densité est maximale.

---

* *Démographie* : science ayant pour objet l'étude quantitative de l'état et des variations des populations humaines.

L'eau possède une capacité calorifique * très élevée qui varie d'une façon anomale avec la température. Cette capacité calorifique élevée rend les eaux naturelles d'importants accumulateurs de la chaleur. En été, elles absorbent la chaleur pour la rendre progressivement à l'environnement en automne. La chaleur dégagée au cours du refroidissement d'un degré d'un mètre cube d'eau suffit pour chauffer d'un degré à peu près 3000 m^3 d'air. Voilà pourquoi au bord des mers et des lacs, il n'y a ordinairement aucune variation brusque de température (en hiver et en été, le jour et la nuit).

Le passage de l'eau à l'état vapeur exige une très grande quantité de chaleur. La chaleur nécessaire pour transformer en vapeur 1 mole d'eau à 100 °C, est égale à 40,5 kJ. Cette grande chaleur de vaporisation explique la large utilisation de l'eau dans les installations énergétiques à vapeur.

L'aptitude de l'eau à mouiller les surfaces et sa tension superficielle élevée sont aussi des propriétés importantes. C'est grâce à elles que l'eau peut monter à une grande hauteur dans les tubes étroits dits capillaires. C'est un phénomène de très grand intérêt: il permet aux eaux souterraines de monter vers la surface du sol pour alimenter les plantes. Les mêmes phénomènes capillaires assurent la circulation de la sève à l'intérieur des plantes.

En son temps, l'eau avait été choisie en tant que corps étalon pour la mesure de certaines grandeurs physiques fondamentales: masse, densité, température, chaleur, capacité calorifique. Toutes les anomalies de l'eau sont dues aux particularités de sa structure moléculaire et aux forces intermoléculaires. Nous avons déjà mentionné, au *Chapitre II*, l'existence de liaisons hydrogène entre les molécules d'eau.

L'eau solide — la *glace* — se caractérise par une structure ajourée bien ordonnée. Les liaisons hydrogène jouent un grand rôle dans la formation de la structure cristalline de la glace. Sa densité relativement petite s'explique par la présence de vides dans sa structure. Lorsque la glace fond, l'intensification de l'agitation thermique des molécules détruit sa structure ajourée, les vides étant comblés. La densité s'en trouve accrue. L'eau liquide garde des fragments du réseau cristallin de la glace, que l'on peut considérer comme des polymères peu stables $(H_2O)_n$. Pendant que la température monte jusqu'à 4 °C, la destruction des fragments cristallins se poursuit et le liquide continue à se condenser, malgré l'accroissement de l'agitation thermique. Au-dessus de 4 °C, cette dernière devient tellement importante que la densité de l'eau commence à diminuer. Il est établi que même à la température normale l'eau est essentiellement consti-

* On appelle *capacité calorifique* la quantité de chaleur nécessaire pour faire croître d'un degré la température de 1 kg de substance donnée.

tuée de molécules polymères, le taux de molécules monomères ne s'élevant qu'à 1 %.

La dissociation électrolytique de l'eau, l'hydratation des ions et les réactions d'hydrolyse ont été examinées plus haut. On aura encore souvent l'occasion de décrire les propriétés chimiques de l'eau en considérant la chimie de divers éléments. Ici, nous noterons simplement que l'eau est un corps très réactif. Cela s'explique, notamment, par la présence dans sa molécule de deux doublets électroniques non partagés.

Il est à souligner que l'eau exerce une influence notable sur les propriétés de nombreux corps ainsi que sur la vitesse de déroulement de nombreuses réactions. En effet, même les substances très soigneusement séchées comportent des quantités microscopiques d'humidité dont l'effet est parfois très important. La préparation de substances parfaitement sèches est un problème très difficile. Des expériences montrent que lorsque le brome a été séché pendant 9 ans, sa température d'ébullition est supérieure de 59 °C à celle qui figure dans les ouvrages de référence. La température d'ébullition du soufre, déshydraté dans les mêmes conditions, a augmenté presque de 100 °C. On sait aussi qu'après un séchage prolongé, le gaz détonant n'explose pas à haute température, l'oxyde de carbone (I) ne brûle pas dans l'oxygène, l'acide sulfurique n'agit pas sur les métaux alcalins et les métaux alcalins et l'hydrogène ne réagissent pas avec le chlore. La chimie toute entière est, ainsi, une chimie sur fond de traces d'eau.

§ 67. Peroxyde d'hydrogène. Les méthodes physico-chimiques modernes ont permis d'établir que les deux atomes d'oxygène du peroxyde d'hydrogène H_2O_2 sont directement liés entre eux par une liaison covalente non polaire (fig. 58). Les liaisons qui unissent les atomes d'hydrogène aux atomes d'oxygène sont, par contre, polaires (suite au déplacement des électrons communs vers l'oxygène). La molécule entière H_2O_2 est donc polaire. Les molécules H_2O_2 s'associent entre elles par l'intermédiaire de liaisons hydrogène. Dans ces associations, l'énergie de la liaison O—O vaut 210 kJ, ce qui est de loin inférieur à l'énergie de la liaison H—O (470 kJ).

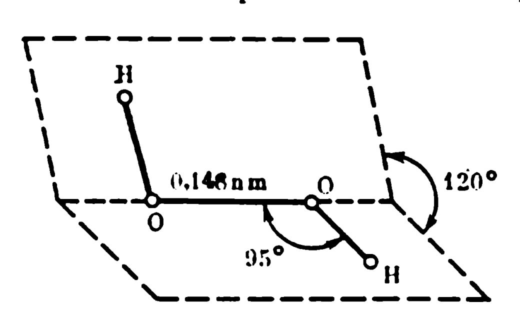


Fig. 58. Structure de la molécule H_2O_2

Le peroxyde d'hydrogène à l'état pur est un liquide visqueux incolore de masse volumique 1440 kg/m³, qui fond à — 0,46 °C et bout à 151,4 °C. A la différence de l'eau, le peroxyde d'hydrogène est peu stable. Il se décompose dès la température ordinaire et très facilement à la lumière ou au contact de certains catalyseurs (MnO_2,

PbO_2, etc.). La réaction est la suivante:

$$H_2O_2 = H_2O + O$$

Sa stabilité augmente considérablement en solution aqueuse diluée. La faible stabilité des molécules H_2O_2 est le résultat de la petite énergie de la liaison O—O. Le peroxyde d'hydrogène est miscible à l'eau en toutes proportions. On le conserve dans les récipients en verre foncé, à frais. Au contact de la peau une solution concentrée de peroxyde d'hydrogène provoque des brûlures, la peau atteinte devenant blanche.

Le pouvoir oxydant du peroxyde d'hydrogène est également dû à la faible résistance de la liaison O—O. Ainsi, le papier iodo-amidonné (impreigné de KI et d'amidon) se colore en bleu en présence d'iode libéré lorsqu'on l'a mouillé avec du peroxyde d'hydrogène:

$$2KI + H_2O_2 = I_2 + 2KOH, \quad 2I^- + H_2O_2 = I_2 + 2OH^-$$
$$2I^- - 2e = I_2, \quad H_2O_2 + 2e = 2OH^-$$

H_2O_2 se comporte donc en oxydant par rapport à I^-. Le peroxyde d'hydrogène peut aussi être réducteur, mais uniquement vis-à-vis des oxydants forts:

$$Cl_2 + H_2O_2 = 2HCl + O_2$$
$$H_2O_2 - 2e = O_2 + 2H^+, \quad Cl_2 + 2e = 2Cl^-$$

On l'applique fréquemment comme oxydant pour blanchir les étoffes et autres matériaux. Tout en détruisant les matières colorantes, le peroxyde d'hydrogène n'affecte presque pas le produit à blanchir.

Une autre application du peroxyde d'hydrogène consiste à restaurer les vieux tableaux peints à l'huile qui ont noirci à cause de la transformation du blanc de plomb $(PbOH)_2CO_3$ en sulfure de plomb PbS, noir, sous l'effet des traces de sulfure d'hydrogène contenues dans l'air:

$$(PbOH)_2CO_3 + 2H_2S = 2PbS + 3H_2O + CO_2$$

Le peroxyde d'hydrogène appliqué oxyde PbS noir en $PbSO_4$ blanc:

$$PbS + 4H_2O_2 = PbSO_4 + 4H_2O$$

Le peroxyde d'hydrogène concentré à 85-90 %, mélangé à certaines matières combustibles, est utilisé pour la fabrication d'explosifs.

On se sert de H_2O_2 pur (en tant qu'oxydant) pour assurer la propulsion des fusées et des avions à réaction. La médecine emploie la solution à 3 % de H_2O_2 comme désinfectant pour déterger les plaies, rincer la gorge, etc.

Le peroxyde d'hydrogène est faiblement acide:

$$H_2O_2 \rightleftharpoons H^+ + HO_2^-$$
$$HO_2^- \rightleftharpoons H^+ + O_2^{2-}$$

Son interaction avec les alcalis en fournit une confirmation

$$Ba(OH)_2 + H_2O_2 = 2H_2O + BaO_2$$

Le *peroxyde de baryum* BaO_2 est un sel du peroxyde d'hydrogène et non pas un oxyde de baryum (IV). Confrontons deux composés oxygénés de composition analogue, SnO_2 et BaO_2. Ils ont un comportement différent vis-à-vis des acides qui déplacent le peroxyde d'hydrogène de ses sels:

$$BaO_2 + H_2SO_4 = BaSO_4 + H_2O_2$$
$$SnO_2 + 2H_2SO_4 = Sn(SO_4)_2 + 2H_2O$$

La préparation du peroxyde d'hydrogène se fait par électrolyse des solutions d'acide sulfurique. La solution aqueuse de H_2O_2 est concentrée par distillation fractionnée sous vide (l'eau s'évapore plus facilement que H_2O_2). Il est possible de tirer le peroxyde d'hydrogène de BaO_2 par action d'acide sulfurique dilué (voir plus haut) ou de dioxyde de carbone sous pression:

$$BaO_2 + CO_2 + H_2O = BaCO_3 + H_2O_2$$

On sépare facilement H_2O_2 formé des sels insolubles. Ordinairement, le peroxyde d'hydrogène est commercialisé sous forme de solutions aqueuses à 3 % et à 30 %. La dernière solution est appelée *perhydrol*.

SOUFRE

§ 68. **Propriétés et applications du soufre.** Le soufre à l'état libre forme trois variétés allotropiques: *rhombique* (α), *monoclinique* (β) et *molle*. Le soufre rhombique est le plus stable. Le soufre monoclinique (cristaux longs aciculaires d'un jaune sombre) n'est stable qu'à une température supérieure à 96,5 °C.

Nous donnons ci-après les masses volumiques et les températures de fusion des variétés du soufre:

	Masse volumique, kg/m³	Température de fusion, °C
Rhombique	2070	112,8
Monoclinique	1960	119

En fondant, le soufre rhombique devient un liquide mobile jaune. Si l'on poursuit le chauffage, il prend peu à peu une couleur brun rougeâtre et, au voisinage de 250 °C, s'épaissit tellement qu'on peut renverser le récipient sans qu'il s'écoule. Au-dessus de 300 °C, le soufre redevient liquide et bout à 444,6 °C, donnant des vapeurs jaune orange. Si l'on le refroidit lentement, tous ces phénomènes se reproduisent dans l'ordre inverse.

En refroidissant rapidement du soufre porté à l'ébullition (par exemple, en en versant un filet dans de l'eau froide), on le voit se transformer en une masse résineuse brun foncé. C'est ce qu'on appelle *soufre mou*. Au bout d'un temps, cette masse devient cassante et jaunit en se transformant peu à peu en soufre

rhombique. Outre les variétés allotropiques mentionnées du soufre, on en connaît d'autres qui sont peu stables et se convertissent avec le temps en soufre rhombique.

On sait que la structure moléculaire du soufre dépend de la température : c'est cela qui conditionne l'existence de ses variétés allotropiques. Dans les conditions normales, les nœuds du réseau cristallin du soufre sont occupés par des molécules cycliques octatomiques (fig. 59, *a*). Au-dessus de 160 °C, ces cycles se rompent en formant des chaî-

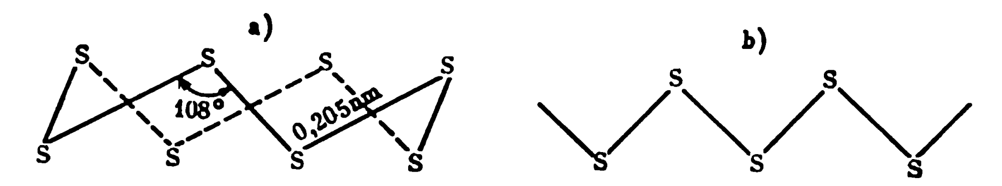


Fig. 59. Structure des molécules cycliques octatomiques de soufre (*a*) et des macromolécules de soufre mou (*b*)

nes ouvertes composées d'un grand nombre d'atomes —S—S—S—S——S . . .—S—. Ces chaînes peuvent s'attacher l'une à l'autre, ce qui fait croître la viscosité du soufre. Au-dessus de 190 °C, les chaînes longues se rompent à leur tour en donnant des chaînes plus courtes, la viscosité du soufre diminuant en conséquence. Le soufre mou est composé de macromolécules à plusieurs milliers d'atomes formant des chaînes en zigzag (fig. 59, *b*).

Dans les vapeurs de soufre, on a détecté des molécules S_8, S_6, S_4, S_2 à l'état d'équilibre. Les molécules S_8 prédominent à 450 °C et S_2 à 800 °C. La variation des proportions respectives des différentes molécules de soufre s'accompagne d'un changement de couleur des vapeurs : elles sont rouges au-dessus de 450 °C, puis elles redeviennent plus claires pour prendre, à 650 °C, une couleur jaune paille. Les molécules S_2 se dissocient en atomes au-dessus de 1500 °C.

Le soufre est insoluble dans l'eau, légèrement soluble dans le benzène, l'alcool, l'éther et autres solvants organiques et bien soluble dans le sulfure de carbone.

Le soufre est un non-métal type. Il se combine directement à beaucoup de métaux en dégageant une forte chaleur :

$$S + Cu = CuS + Q$$

$$3S + 2Al = Al_2S_3 + Q_1$$

Il forme des combinaisons avec à peu près tous les non-métaux mais d'une façon moins aisée et énergique que dans les cas des métaux. On obtient, par exemple, du sulfure de carbone en faisant passer des vapeurs de soufre sur du charbon incandescent :

$$C + 2S \rightleftharpoons CS_2$$

Les combinaisons halogénées du soufre peuvent avoir des compositions variables: SF_6, SF_4, SF_2, SCl_4, SCl_2, S_2Cl_2, S_2Br_2. Ces combinaisons sont, dans la plupart des cas, facilement hydrolysables.

A chaud, le soufre réagit sur les acides-oxydants

$$S + 2H_2SO_4 = 3SO_2 + 2H_2O$$

et se dissout dans les solutions aqueuses d'alcalis:

$$3S + 6NaOH = 2Na_2S + Na_2SO_3 + 3H_2O$$

Avec l'oxygène, le soufre forme plusieurs oxydes, dont les plus importants sont SO_2 et SO_3. Le soufre se combine directement à l'hydrogène à haute température en donnant du sulfure d'hydrogène.

La majeure partie du soufre produit est utilisée pour fabriquer l'acide sulfurique et l'hydrosulfite de calcium $Ca(HSO_3)_2$, dont on se sert pour tirer la cellulose du bois. Le soufre est employé dans la fabrication d'allumettes, en pyrotechnie, dans l'agriculture pour lutter contre les maladies des plantes — principalement, dans les vignes et les cotonneries —, en médecine pour traiter certaines maladies cutanées. On consomme beaucoup de soufre pour vulcaniser le caoutchouc.

§ 69. **Soufre dans la nature. Préparation du soufre.** L'homme antique connaissait déjà le soufre à l'état libre. Les Egyptiens en pré-

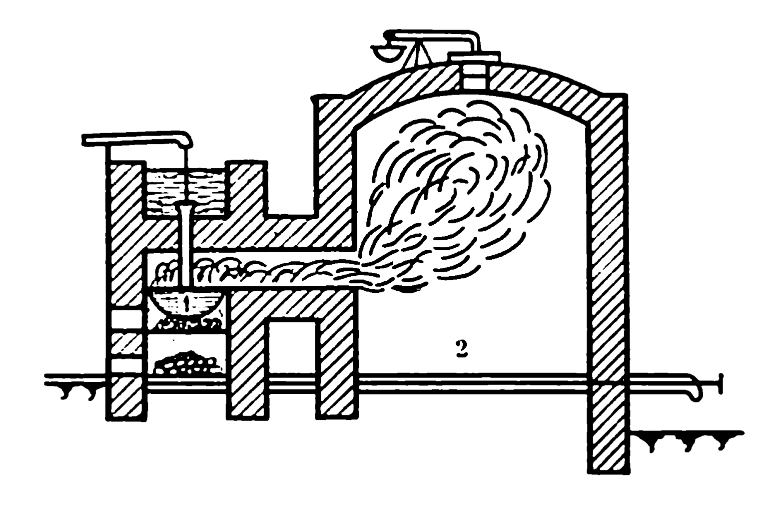


Fig. 60. Four d'affinage de soufre brut:
1 — cuve de distillation; *2* — chambre de condensation

paraient des couleurs, l'appliquaient comme désinfectant et comme remède contre les lésions cutanées, etc.

La croûte terrestre en renferme près de 0,1 % en masse. Le soufre naturel est soit à l'état libre, soit à l'état combiné: ZnS, PbS, HgS, FeS_2, $CaSO_4$, $SrSO_4$, $BaSO_4$, $CaSO_4 \cdot 2H_2O$, $Na_2SO_4 \cdot 10H_2O$,

$MgSO_4 \cdot 7H_2O$ et autres composés. Il est présent dans les divers composés des houilles, des pétroles et des gaz naturels, dans les organismes végétaux et animaux. En U.R.S.S., il y a beaucoup de soufre natif en Turkménie (désert de Kara-Koum), en Uzbekistan, sur la Volga et dans les Carpates. D'importants gisements de soufre sont situés aux Etats-Unis, en Italie et au Japon.

Habituellement, le soufre natif renferme des impuretés. On se sert pour l'en débarrasser de sa fusion facile, en obtenant ainsi du *soufre brut*.

L'épuration est poursuivie dans les fours où le soufre est porté à l'ébullition (fig. 60). Les vapeurs de soufre passent dans une chambre revêtue de briques. Tant que la chambre est froide, les vapeurs se déposent sur ses parois sous forme d'une poudre jaune pâle (*fleur de soufre*). Lorsque la température de la chambre atteint 120 °C, les vapeurs se condensent et le liquide obtenu est coulé dans des moules en bois où il se solidifie en bâtonnets (*soufre en canons*). Le soufre élémentaire est également tiré de la pyrite FeS_2 (par chauffage du minerai dans un four à cuve sans accès d'air, à plus de 600 °C: $FeS_2 = FeS + S$), du sulfure d'hydrogène renfermé dans les gaz de cokerie, des gaz de craquage du pétrole.

§ 70. Combinaisons du soufre avec l'hydrogène et les métaux. Les combinaisons hydrogénées du soufre, de composition variable, tels H_2S, H_2S_2, H_2S_3, sont des gaz ou des liquides huileux d'odeur forte. Des dérivés de H_2S_2 se rencontrent à l'état naturel (la pyrite FeS_2).

Considérons de plus près le *sulfure d'hydrogène* (*hydrogène sulfuré*) qui en est le plus stable. Le sulfure d'hydrogène naturel est présent dans les gaz volcaniques, dans l'eau des sources minérales. Il se forme au cours de la putréfaction des organismes végétaux et animaux.

Dans la molécule de sulfure d'hydrogène, les liaisons S—H longues de 0,135 nm forment un angle voisin de l'angle droit (l'angle valentiel H—S—H vaut 92 °C). Bien que la molécule H_2S soit polaire, sa polarité n'est pas trop importante : si la perméabilité diélectrique de l'eau est égale à 81, sa valeur ne s'élève qu'à 9 pour le sulfure d'hydrogène liquide.

Dans les conditions ordinaires, le sulfure d'hydrogène est un gaz incolore, plus lourd que l'air, à odeur désagréable d'œuf pourri. Il se dissout assez mal dans l'eau, mieux dans les solvants organiques.

On peut l'obtenir par action directe du soufre sur l'hydrogène :

$$S + H_2 \rightleftharpoons H_2S$$

L'équilibre de cette réaction se trouve déplacé vers H_2S lorsque la température ne dépasse pas 350 °C. Au-dessus de cette température, la réaction inverse s'accélère. La dissociation thermique totale du sulfure d'hydrogène a lieu à 1700 °C. En pratique, on prépare H_2S non pas par synthèse directe à partir de soufre et d'hydrogène, mais en soumettant les sulfures de certains métaux à l'action d'acides di-

lués:

$$FeS + H_2SO_4 = FeSO_4 + H_2S\uparrow$$

Le sulfure d'hydrogène est *très toxique*. L'air qui contient seulement 0,1 % (volumiques) de H_2S provoque déjà une intoxication bien grave, d'autant plus dangereuse que l'on ne perçoit plus l'odeur de l'hydrogène sulfuré après un empoisonnement léger. Cet effet toxique s'explique par l'interaction de H_2S avec l'hémoglobine. L'hémoglobine contient du fer qui forme le sulfure FeS en présence d'hydrogène sulfuré; le sang devient alors vert noir. La concentration limite de H_2S dans l'air des entreprises industrielles est fixée à 10 mg/m³. L'antidote courant est le chlore inhalé en faibles quantités et, principalement, l'air pur.

En présence d'une quantité suffisante d'air, le sulfure d'hydrogène brûle suivant la réaction

$$2H_2S + 3O_2 = 2H_2O + 2SO_2 + 1125\ \text{kJ}$$

C'est aussi un réducteur puissant qui décolore, par exemple, l'eau de brome et l'eau d'iode:

$$H_2S + Br_2 = S + 2HBr$$
$$H_2S + I_2 = S + 2HI$$

L'oxygène de l'air l'oxyde lentement:

$$2H_2S + O_2 = 2H_2O + 2S$$

ce qui fait que la solution aqueuse de sulfure d'hydrogène se trouble avec le temps. Là, le sulfure d'hydrogène se comporte comme un acide faible en se dissociant par stades:

$$H_2S \rightleftarrows H^+ + HS^- \quad (K_1 = 9\cdot10^{-8})$$
$$HS^- \rightleftarrows H^+ + S^{2-} \quad (K_2 = 4\cdot10^{-13})$$

Les sels neutres et acides de l'*acide sulfhydrique* sont appelés, respectivement, *sulfures* et *hydrosulfures*. Tous les hydrosulfures sont solubles dans l'eau (d'ailleurs, ils ne sont connus qu'à l'état dissous). On les prépare en faisant passer un excès de sulfure d'hydrogène dans les solutions alcalines:

$$H_2S + NaOH = NaHS + H_2O$$

La solubilité variable des sulfures permet de les subdiviser en:

1° solubles dans l'eau (sulfures des métaux alcalins: Na_2S, K_2S),

2° insolubles dans l'eau, mais solubles dans les acides chlorhydrique et sulfurique dilué (FeS, MnS, ZgS),

3° insolubles dans l'eau et les acides (PbS, CuS, HgS, NiS).

Les sulfures sont préparables par combinaison directe des métaux avec le soufre *. Pour obtenir les sulfures insolubles dans l'eau et les

* On se sert de la réaction du soufre sur le mercure pour éliminer le mercure qui s'est répandu.

acides, on fait passer du sulfure d'hydrogène à travers les solutions des sels correspondants:

$$Ni(NO_3)_2 + H_2S = NiS\downarrow + 2HNO_3$$

Les sulfures des métaux lourds, insolubles dans l'eau, mais solubles dans les acides, se préparent par l'action des sulfures des métaux alcalins en solution sur les solutions des sels correspondants:

$$K_2S + ZnSO_4 = K_2SO_4 + ZnS\downarrow$$

Les sels de l'acide sulfhydrique sont hydrolysés:

$$Na_2S + H_2O \rightleftharpoons NaHS + NaOH \text{ soit}$$

$$S^{2-} + H_2O \rightleftharpoons HS^- + OH^-$$

ce qui fait que leurs solutions aqueuses ont une réaction alcaline. Les sulfures des métaux alcalins et alcalinoterreux sont incolores. Plusieurs autres sulfures sont colorés: PbS, CuS, CoS, NiS sont noirs; CdS est jaune; ZnS est blanc. On utilise les solubilités et les couleurs différentes des sulfures des métaux lourds dans une méthode d'analyse qualitative des cations.

A côté des sulfures, on connaît les *polysulfures*: sels des acides H_2S_2, H_2S_3,... ..., H_2S_n. Parfois, on les appelle aussi *combinaisons polysulfurées*. On les prépare soit en dissolvant du soufre dans des solutions alcalines concentrées, soit en chauffant les sulfures en présence de soufre: $Na_2S + S = Na_2S_2$, $Na_2S + 2S = Na_2S_3$, $Na_2S + 3S = Na_2S_4$, et ainsi de suite jusqu'à Na_2S_9. Au fur et à mesure que leur teneur en soufre augmente, la couleur des polysulfures vire du jaune (Na_2S_2) au rouge (Na_2S_9). Les groupes acides des polysulfures se présentent sous forme de chaînes.

On a obtenu un grand nombre de composés du type H_2S_n, dits *hydrogènes polysulfurés* ou *sulfanes*. L action d'acides sur les polysulfures correspondants donne un mélange d'hydrogènes polysulfurés. Ces derniers, peu stables, se décomposent facilement: $H_2S_n = H_2S + (n - 1)S$. Un mélange de polysulfures de sodium ou de potassium (foie de soufre) est utilisé dans l'industrie du cuir pour débarrasser les peaux du poil. Le foie de soufre se prépare en fondant de la soude Na_2CO_3 ou de la potasse K_2CO_3 avec du soufre. Le polysulfure de calcium est appliqué en tant qu'insecticide.

§ 71. Combinaisons oxygénées du soufre. L'oxyde de soufre (IV) ou *gaz sulfureux*, substance incolore à odeur forte, se condense à — 10 °C en un liquide incolore. Il est plus que 2 fois plus lourd que l'air et possède une bonne solubilité dans l'eau (40 volumes de SO_2 dans 1 volume d'eau aux conditions ordinaires). Cet oxyde est *toxique*: plus de 30-50 mg/m³ d'air provoquent une crise d'étouffement, la bronchite, la pneumonie. Parfois SO_2 se dégage de fentes de la croûte terrestre ou au cours des éruptions volcaniques.

Industriellement, SO_2 est souvent obtenu par combustion du soufre dans les fours spéciaux

$$S + O_2 = SO_2$$

ainsi que par calcination de sulfures métalliques, le plus souvent de la pyrite jaune:

$$4FeS_2 + 11O_2 = 8SO_2\uparrow + 2Fe_2O_3$$

Comme le soufre entre, en proportions importantes, dans la composition des combustibles solides, leur combustion donne de grandes quantités de SO_2. Son captage constitue un problème technique de grande importance, car SO_2 est, d'une part, une matière première précieuse de l'industrie chimique et, d'autre part, un polluant.

En laboratoire, on l'obtient par action de l'acide sulfurique sur les sulfites et sur le cuivre:

$$Na_2SO_3 + H_2SO_4\ (dil) = Na_2SO_4 + SO_2\uparrow + H_2O$$

$$Cu + 2H_2SO_4\ (conc) = CuSO_4 + SO_2\uparrow + 2H_2O$$

La molécule SO_2 est polaire. Les liaisons S—O, longues de 0,143 nm, forment entre elles un angle de 120 °.

L'oxyde de soufre (IV) est un corps chimiquement actif. En tant qu'oxydant il décolore la fuchsine et certains autres colorants organiques. Cette propriété détermine l'application de SO_2 au blanchiment de la paille, de la laine et de la soie. Le passage de SO_2 à travers une solution aqueuse de sulfure d'hydrogène libère du soufre:

$$SO_2 + 2H_2S = 2H_2O + 3S$$

Cependant, les propriétés réductrices sont plus caractéristiques de SO_2. Ainsi, il décolore l'eau de brome:

$$SO_2 + 2H_2O + Br_2 = H_2SO_4 + 2HBr$$

Sous l'action de la lumière solaire directe, SO_2 se combine au chlore, donnant du *chlorure de sulfuryle*:

$$SO_2 + Cl_2 = SO_2Cl_2$$

C'est un liquide incolore d'odeur forte, facilement hydrolysable en tant que chlorure d'acide sulfurique:

$$SO_2Cl_2 + 2H_2O = H_2SO_4 + 2HCl$$

L'action de l'oxygène sur SO_2 n'est suffisamment rapide qu'en présence de catalyseurs:

$$2SO_2 + O_2 = 2SO_3 + 193\ kJ$$

Lorsque le soufre est brûlé à l'air, moins de 4 % du soufre initial passent dans SO_3.

Dissous dans l'eau, l'oxyde de soufre (IV) réagit sur cette dernière en formant de l'*acide sulfureux* H_2SO_3. On voit s'établir un équilibre

$$SO_2 + H_2O \rightleftarrows H_2SO_3 \rightleftarrows H^+ + HSO_3^-$$

La présence constante d'une proportion importante d'oxyde de soufre (IV) libre (non lié chimiquement à l'eau) détermine l'odeur forte des solutions aqueuses de SO_2.

La grande variété des propriétés de SO_2 permet de l'utiliser dans des domaines très divers. Sa liquéfaction facile (à — 10 °C) et l'évaporation rapide de SO_2 liquide avec une importante absorption de chaleur le prédestinent à l'usage dans les installations frigorifiques. C'est aussi un bon désinfectant. Mais c'est la fabrication d'acide sulfurique qui consomme la majeure partie de SO_2 produit.

Acide sulfureux et ses sels. L'acide sulfureux H_2SO_3 est un composé peu stable qui se dissocie facilement en SO_2 et H_2O et n'existe donc que sous forme de solutions. Si l'on chauffe une solution aqueuse d'acide sulfureux, l'équilibre du système

$$H_2SO_3 \rightleftarrows H_2O + SO_2$$

se déplace vers la droite (formation de gaz). En faisant bouillir l'acide sulfureux en solution dans l'eau, on obtient sa décomposition complète avec élimination de SO_2 de la solution. L'acide sulfureux s'oxyde lentement en acide sulfurique par action de l'oxygène de l'air. H_2SO_3 est un acide dibasique:

$$H_2SO_3 \rightleftarrows H^+ + HSO_3^- \quad (K_1 = 2 \cdot 10^{-2})$$

$$HSO_3^- \rightleftarrows H^+ + SO_3^{2-} \quad (K_2 = 6 \cdot 10^{-8})$$

qui forme des sels neutres (*sulfites*) *et acides* (*hydrosulfites*):

$$2NaOH + SO_2 = Na_2SO_3 + H_2O$$

$$NaOH + SO_2 = NaHSO_3$$

La plupart des sulfites ne se dissolvent pas dans l'eau (à l'exception des sulfites alcalins et du sulfite d'ammonium). Tous les sulfites et les hydrosulfites sont décomposés par les acides:

$$Na_2SO_3 + H_2SO_4 = Na_2SO_4 + H_2SO_3$$

$$H_2SO_3 = SO_2 + H_2O$$

De même que l'acide sulfureux, les sulfites et les hydrosulfites sont des réducteurs forts. Ils sont progressivement oxydés par l'oxygène de l'air même à l'état solide:

$$2Na_2SO_3 + O_2 = 2Na_2SO_4$$

Les oxydants comme $KMnO_4$, Br_2, I_2, etc., agissent sur les sulfites et les hydrosulfites beaucoup plus vite (pratiquement, de façon instantanée). Cela permet d'utiliser $NaHSO_3$ comme « antichlore » (produit servant à éliminer le chlore des étoffes à blanchir):

$$NaHSO_3 + Cl_2 + H_2O = NaHSO_4 + 2HCl$$

Les sulfites fixent non seulement l'oxygène, mais aussi le soufre, en devenant des sels de l'*acide thiosulfurique* (*hyposulfureux*) appelés *thiosulfates*:

$$Na_2SO_3 + S = Na_2S_2O_3$$

A l'acide thiosulfurique répond la formule structurale

```
H—S⁻²     O
   \    //
    S⁺⁶
   /    \\
H—O       O
```

dont il découle qu'un atome de soufre est au degré + 6 et l'autre au degré — 2. Cet acide a à peu près la même force que l'acide sulfurique, mais il est instable à l'état libre en se décomposant en acide sulfurique et soufre:

$$Na_2S_2O_3 + H_2SO_4 = Na_2SO_4 + H_2S_2O_3$$
$$H_2S_2O_3 = H_2SO_3 + S\downarrow$$

Par contre, plusieurs sels de l'acide thiosulfurique (on ne lui connaît que des sels neutres) sont tout à fait stables. Les thiosulfates sont, pour la plupart, incolores et bien solubles dans l'eau. Leurs propriétés portent l'empreinte de la présence de deux atomes de soufre ayant des degrés d'oxydation différents. Ainsi, la présence de S^{2-} leur confère des propriétés réductrices. Le *thiosulfate de sodium* ($Na_2S_2O_3$), appelé souvent *hyposulfite*, en est le plus intéressant du point de vue pratique. On l'utilise comme réducteur pour fixer le chlore:

$$Na_2S_2O_3 + H_2O + \underset{\text{manque}}{Cl_2} = 2NaCl + H_2SO_4 + S$$
$$S + 4H_2O + \underset{\text{excès}}{3Cl_2} = H_2SO_4 + 6HCl$$
$$\overline{Na_2S_2O_3 + 4Cl_2 + 5H_2O = 2H_2SO_4 + 2NaCl + 6HCl}$$

Le thiosulfate de sodium est appliqué en photographie où il sert à fixer les clichés en éliminant le bromure d'argent qui ne s'est pas décomposé, des plaques, pellicules ou du papier. Ce procédé est basé sur l'aptitude de $Na_2S_2O_3$ en solution à former avec AgBr un composé complexe soluble dans l'eau:

$$2Na_2S_2O_3 + AgBr = NaBr + Na_3[Ag(S_2O_3)_2]$$

Les clichés traités au thiosulfate de sodium et soigneusement lavés à l'eau deviennent insensibles à l'action de la lumière.

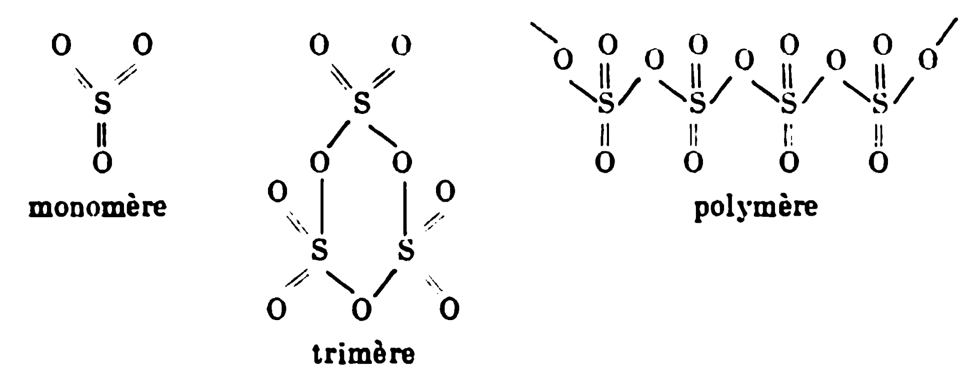
Une propriété importante du thiosulfate de sodium est sa faculté de former en présence d'iode le *tétrathionate de sodium* incolore:

$$I_2 + 2\,Na{-}O{-}SO_2{-}S{-}Na = 2NaI + Na{-}O{-}SO_2{-}S{-}S{-}SO_2{-}O{-}Na$$

La chimie analytique se sert largement de cette réaction (en volumétrie).

Oxyde de soufre (VI) ou *anhydride sulfurique*. La combustion du soufre ou le grillage des sulfures métalliques conduisent à la formation d'oxyde de soufre (IV). La petite fumée blanche observable dans les produits de combustion du soufre provient de la présence, dans ces produits, d'environ 4% de SO_3. Cela signifie que l'oxygène de l'air oxyde lentement SO_2 en SO_3. Ce processus peut être catalysé par du platine finement divisé, porté sur de l'asbestic (amiante en fibre), par l'oxyde de vanadium (V) V_2O_5 ou par l'oxyde d'azote (II) NO. A 44,8 °C, les vapeurs de SO_3 donnent un liquide transparent et incolore, alors qu'à 16,8 °C, SO_3 liquide se solidifie eu une masse incolore. L'anhydride sulfurique fume abondamment à l'air, car il réagit sur la vapeur d'eau en formant de fines gouttes d'acide sulfurique.

L'oxyde de soufre (VI) existe sous forme de trois variétés: S_2O_6, S_3O_9 et $(SO_3)_x$. Les molécules SO_3 sont aisément polymérisables en cycles ou chaînes:



L'anhydride sulfurique est très soluble dans l'acide sulfurique et bien peu soluble dans l'eau. SO_3 anhydre est un oxydant assez fort: en sa présence le phoshore s'enflamme, l'iodure de potassium libère de l'iode, et ainsi de suite.

Acide sulfurique. L'acide sulfurique anhydre a la forme d'un liquide huileux et incolore qui se fige en une masse cristalline à 10,5 °C.

On l'appelle *monohydrate*, car pour une mole de SO_3 il contient une mole de H_2O. Le monohydrate dissout parfaitement l'anhydride sulfurique, ce qui donne l'*oléum*: acide sulfurique fumant qui dégage de l'anhydride sulfurique. Ce dernier forme de fines gouttelettes d'acide sulfurique au contact de la vapeur d'eau contenue dans l'air (brouillard au-dessus de l'oléum). Normalement, on prépare un oléum renfermant, dans le monohydrate, une quantité excédentaire de SO_3 (18 à 20 %). A chaud, SO_3 se dégage du monohydrate jusqu'à ce que la concentration de l'acide ne devienne égale à 98,5 %. L'acide sulfurique concentré d'une densité de 1820 à 1840 kg/m³ (92-96 %) est baptisé *huile de vitriol*. Ce nom date de l'époque où l'acide sulfurique était obtenu à partir du vitriol vert $FeSO_4$.

En solution dans l'eau, H_2SO_4 est un acide dibasique fort. Sa dissolution dans l'eau s'accompagne de dégagement d'une chaleur considérable. Voilà pourquoi, en préparant des solutions diluées de H_2SO_4 à partir de ses solutions concentrées, *on ne versera jamais l'eau dans l'acide sulfurique concentré*: *on doit, au contraire, verser un filet mince d'acide sulfurique, plus lourd, dans l'eau.*

L'acide sulfurique concentré absorbe avidement l'humidité: on l'utilise dans l'asséchement des gaz. Il déshydrate de nombreux corps organiques en les carbonisant. L'interaction du sucre avec l'acide sulfurique concentré peut être représentée comme suit:

$$C_{12}H_{22}O_{11} + H_2SO_4 \rightarrow 12C + H_2SO_4 \cdot 11H_2O$$

ou bien

$$C_{12}H_{22}O_{11} \xrightarrow{H_2SO_4} 12C + 11H_2O$$

L'acide sulfurique concentré provoque de graves brûlures. En cas d'une lésion due à l'acide sulfurique, on procédera immédiatement à un lavage abondant à l'eau.

L'acide sulfurique concentré se comporte en oxydant fort, surtout à chaud:

$$H_2SO_4 + 8HI = 4I_2 + H_2S + 4H_2O$$
$$H_2SO_4 + 2HBr = Br_2 + SO_2 + 2H_2O$$

Toujours à chaud, il oxyde le charbon en CO_2 et le soufre en SO_2:

$$C + 2H_2SO_4 = CO_2 + 2SO_2 + 2H_2O$$
$$S + 2H_2SO_4 = 3SO_2 + 2H_2O$$

L'acide sulfurique concentré oxyde également, à température élevée, plusieurs métaux, y compris ceux qui se trouvent à droite de l'hydrogène dans la série de tensions (cuivre, argent, mercure):

$$Cu + 2H_2SO_4 = CuSO_4 + SO_2 + 2H_2O$$
$$2Ag + 2H_2SO_4 = Ag_2SO_4 + SO_2 + 2H_2O$$
$$2Hg + 2H_2SO_4 = Hg_2SO_4 + SO_2 + 2H_2O$$

Les métaux qui occupent, dans la série de tensions, une position à droite de l'hydrogène, ne se dissolvent pas dans l'acide sulfurique dilué.

Notons le fait que le fer qui se trouve beaucoup plus à gauche que l'hydrogène dans la série de tensions, ne se dissout pas, pratiquement, dans H_2SO_4 concentré (bien qu'il soit soluble dans H_2SO_4 dilué avec dégagement d'hydrogène). Cette stabilité du fer par rapport à l'acide sulfurique concentré est due à la formation d'une pellicule d'oxydes de fer, bien résistante, qui n'entre pas en réaction avec l'acide et préserve le fer d'une destruction plus poussée. Cela permet d'utiliser des citernes en acier pour transporter l'acide sulfurique concentré.

Dans les réactions d'oxydoréduction avec les métaux, le degré de réduction de l'acide sulfurique concentré dépend de l'activité du métal-réducteur. Ainsi, en chauffant H_2SO_4 concentré avec du zinc, on assiste au dégagement de SO_2 suivi de formation de soufre élémentaire et de sulfure d'hydrogène:

$$4Zn + 5H_2SO_4 = 4ZnSO_4 + 4H_2O + H_2S$$

L'acide sulfurique dilué ne manifeste aucun pouvoir oxydant dû à S^{6+}. Tous les métaux qui précèdent l'hydrogène dans la série de tensions le déplacent de H_2SO_4 dilué, à condition que le sel formé y soit soluble:

$$Mg + H_2SO_4 = MgSO_4 + H_2$$
$$Fe + H_2SO_4 = FeSO_4 + H_2$$

Sels de l'acide sulfurique. L'acide sulfurique forme des sels acides (*hydrosulfates*) et neutres (*sulfates*). Les sels neutres sont plus usuels. Ils sont, pour la plupart, solubles dans l'eau, à l'exception du sulfate de calcium $CaSO_4$, peu soluble, du sulfate de plomb $PbSO_4$, encore moins soluble, et du sulfate de baryum $BaSO_4$, pratiquement insoluble.

Plusieurs sels de l'acide sulfurique renferment de l'eau de cristallisation (*cristallohydrates*). Autrefois, on les appelait couramment *vitriols* ou *couperoses*: $CuSO_4 \cdot 5H_2O$ vitriol bleu (couperose bleue); $FeSO_4 \cdot 7H_2O$ vitriol vert (couperose verte); $ZnSO_4 \cdot 7H_2O$ vitriol blanc (couperose blanche). A chaud, ces sels se débarrassent facilement de leur eau de cristallisation:

$$\underset{\text{bleu}}{CuSO_4 \cdot 5H_2O} \xrightarrow{t} \underset{\text{blanc}}{CuSO_4} + 5H_2O$$

Suivant leur comportement vis-à-vis du chauffage, les sulfates anhydres peuvent être divisés en deux groupes: sels des métaux alcalins et alcalinoterreux qui restent intacts même à une température supérieure à 1000 °C et sels des métaux lourds qui se décomposent à $t < 1000$ °C. En se décomposant, les sulfates anhydres donnent les oxydes correspondants.

L'acide sulfurique forme volontiers des sels doubles dits *aluns*: alun de potassium $KAl(SO_4)_2 \cdot 12H_2O$, alun de chrome et de potassium $KCr(SO_4)_2 \cdot 12H_2O$, alun de fer et de potassium $KFe(SO_4)_2 \times$ $\times 12H_2O$;

Les sulfates suivants ont une valeur pratique importante.

1° *Sulfate de calcium* $CaSO_4$. On le rencontre à l'état naturel sous forme d'anhydrite $CaSO_4$ et de gypse (plâtre) $CaSO_4 \cdot 2H_2O$. En portant ce dernier à 150-170 °C, on observe une déshydratation partielle:

$$CaSO_4 \cdot 2H_2O \xrightarrow{t} CaSO_4 \cdot \frac{1}{2} H_2O + 1\frac{1}{2} H_2O$$

avec formation d'*albâtre*. Ce dernier, mélangé à de l'eau de façon à donner une masse pâteuse, se solidifie rapidement:

$$CaSO_4 \cdot \frac{1}{2} H_2O + 1\frac{1}{2} H_2O = CaSO_4 \cdot 2H_2O$$

On se sert de cette propriété de l'albâtre pour préparer des moules de toutes sortes. On l'emploie aussi comme liant des enduits divers. En chirurgie, on l'utilise pour immobiliser les membres fracturés.

2° *Vitriol bleu* $CuSO_4 \cdot 5H_2O$. Il sert à préparer certaines couleurs minérales. Sa solution aqueuse s'emploie pour traiter les plantes (pulvérisation) et les semences (mordançage).

3° *Vitriol vert* $FeSO_4 \cdot 7H_2O$. Il est appliqué à l'imprégnation du bois (afin de le préserver de la putréfaction), à la préparation d'encres et à la lutte antiparasitaire.

4° *Aluns* $KCr(SO_4)_2 \cdot 12H_2O$ et $KAl(SO_4)_2 \cdot 12H_2O$. Ils sont utilisés dans le tannage des peaux et dans la fabrication de peintures.

§ 72. **Applications et production de l'acide sulfurique.** L'acide sulfurique est un des plus importants produits de l'industrie chimique. Il est consommé en quantités énormes pour fabriquer des engrais minéraux (superphosphate, sulfate d'ammonium), pour préparer d'autres acides à partir de leurs sels, dans la fabrication d'explosifs. L'industrie pétrolière s'en sert largement pour le raffinage des produits tirés du pétrole. L'acide sulfurique concentré s'emploie comme catalyseur dans la fabrication de fibres synthétiques, de masses plastiques, etc. En U.R.S.S., la production d'acide sulfurique a connu une croissance incessante au cours du dixième quinquennat. En 1980, on a produit 23 millions de tonnes d'acide sulfurique, soit 103 % par rapport à 1979.

La production industrielle moderne d'acide sulfurique comporte les procédés principaux suivants.

1° Préparation d'oxyde de soufre (IV).

2° Oxydation de l'oxyde de soufre (IV) en oxyde de soufre (VI).

3° Absorption de l'oxyde de soufre (VI) par l'acide sulfurique concentré.

On prépare SO_2 en partant des matières premières suivantes: pyrite FeS_2 ; gaz issus des procédés de réduction de certaines combinaisons naturelles de métaux non ferreux (telle la calcination de la galène: $2PbS + 3O_2 = 2PbO + 2SO_2$) ; sulfure d'hydrogène des gaz de cokéfaction de la houille ; soufre libre.

La récupération des gaz perdus de la métallurgie des métaux non ferreux acquiert une importance primordiale sous le jour de la protection de l'atmosphère contre les gaz toxiques. En 1972, l'Union Soviétique produisait 30 % de son acide sulfurique sur la base de ces gaz. Son coût était inférieur de 30 % à celui de l'acide sulfurique fabriqué à partir de la pyrite.

La pyrite demeure une matière première importante de la fabrication de SO_2. Aujourd'hui, les réacteurs destinés au grillage de la pyrite ont une puissance allant jusqu'à 1400 t par jour. Le rendement élevé de ces appareils est atteint grâce au choix des conditions optimales pour le grillage. Dans toutes les usines de l'U.R.S.S., on ne traite qu'une pyrite broyée (dont les particules ne mesurent que quelques dixièmes du millimètre) que l'on soumet au grillage « par fluidisation » (dans un courant d'air) à 800 °C. La réaction est la suivante:

$$4FeS_2 + 11O_2 = 2Fe_2O_3 + 8SO_2$$

Dans quelques usines, SO_2 est préparé par combustion directe du soufre:

$$S + O_2 = SO_2$$

La transformation de SO_2 en SO_3 est possible par deux procédés: aux oxydes d'azote et par contact. Le dernier présente certains avantages par rapport au premier et le supplante peu à peu dans l'industrie.

Le *procédé aux oxydes d'azote* se présente comme suit. L'oxyde de soufre (IV), débarrassé de la poussière à l'aide d'un filtre électrostatique, est envoyé dans une colonne où il rencontre la nitrose (solution d'oxydes d'azote dans l'acide sulfurique concentré) qui descend du haut de la colonne. La nitrose est un système complexe en équilibre:

$$NO + NO_2 + 2H_2SO_4 \rightleftharpoons N_2O_3 + 2H_2SO_4 \rightleftharpoons 2SO_2(OH)(ONO) + H_2O$$

qui comporte simultanément des oxydes d'azote chimiquement liés en acide nitrosulfurique $O{=}S\begin{matrix}\nearrow OH \\ \searrow O{-}N{=}O\end{matrix}$ et dissous dans l'acide sulfurique. Lorsque la nitrose entre en contact avec l'oxyde de soufre (IV) chaud et l'eau, on a les réactions

$$2SO_2(OH)(ONO) + H_2O = 2H_2SO_4 + NO + NO_2$$

$$NO_2 + SO_2 + H_2O = H_2SO_4 + NO$$

Ainsi, NO participe à ce processus en tant que catalyseur. L'acide sulfurique obtenu par le procédé aux oxydes d'azote a une concentration de l'ordre de 70 à 78 %.

Le *procédé par contact* a le schéma suivant. L'oxyde de soufre (IV), préalablement débarrassé des impuretés, est oxydé à 400-600 °C en présence de catalyseurs (Pt, V_2O_5) par l'oxygène de l'air

dans les caisses de catalyse (fig. 61) suivant la réaction

$$2SO_2 + O_2 \rightleftharpoons 2SO_3$$

La réaction est exothermique. L'élévation de température déplaçant l'équilibre vers la gauche, il devient nécessaire d'évacuer la chaleur excédentaire. On l'utilise pour chauffer les gaz envoyés vers le catalyseur. A cet effet, la caisse de catalyse comporte plusieurs

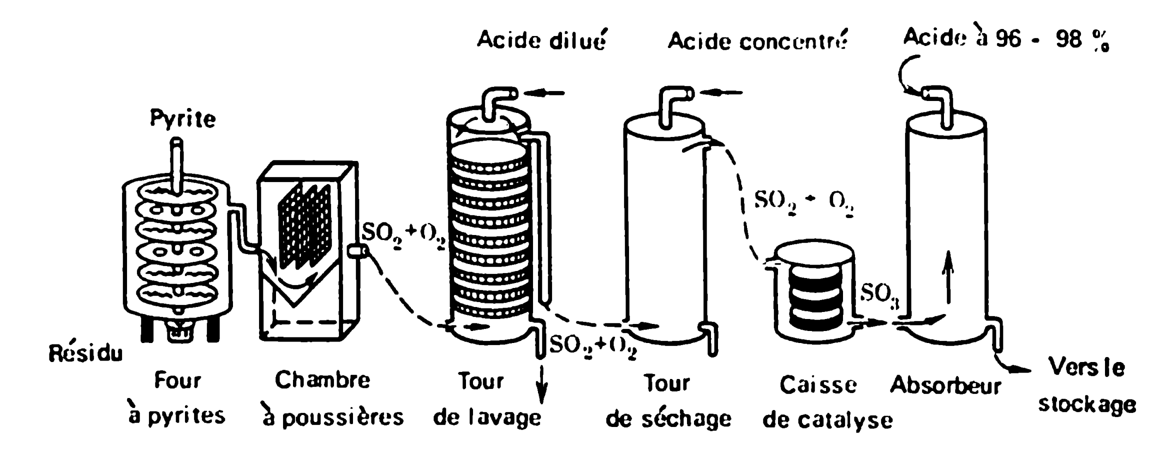


Fig. 61. Fabrication d'acide sulfurique (procédé par contact)

couches de catalyseur séparées par des échangeurs de chaleur. Ensuite l'oxyde de soufre (VI) va dans l'absorbeur (colonne à garnissage d'anneaux), arrosé avec de l'acide sulfurique à 96-98 %, où l'on obtient de l'oléum:

$$SO_3 + H_2SO_4 = H_2S_2O_7$$

Le procédé par contact fournit donc un acide sulfurique de concentration élevée.

§ 73. **Acides persulfurique et pyrosulfurique.** Les acides qui comportent une chaîne peroxyde (O—O), sont dits *peracides*, tel l'acide persulfurique

$$\begin{array}{c} O \quad\quad\quad\quad\quad O \\ \diagdown \quad\quad\quad \diagup \\ S—O—O—S \\ \diagup \; | \quad\quad\quad | \; \diagdown \\ O \quad OH \quad\quad OH \quad O \end{array}$$

L'*acide persulfurique* $H_2S_2O_8$ a la forme de cristaux incolores qui absorbent avidement l'humidité. C'est un oxydant très fort. Il carbonise non seulement le papier ou le sucre (comme l'acide sulfurique concentré), mais aussi la paraffine. L'acide persulfurique doit ces propriétés à la présence dans sa structure d'une chaîne peroxyde. La structure spatiale de l'ion $S_2O_8^{2-}$ est représentée sur la figure 62. On prépare l'acide persulfurique par électrolyse d'une solution

aqueuse concentrée d'hydrosulfate de potassium:

$$KHSO_4 \rightleftarrows K^+ + HSO_4^-$$

A la cathode

$$2H_2O + 2e \rightarrow H_2 + 2OH^-$$

A l'anode

$$2HSO_4^- - 2e \rightarrow H_2S_2O_8$$

Lorsque les espaces cathodique et anodique ne sont pas séparés par une membrane, l'interaction de l'hydroxyde de potassium et de l'acide persulfurique produit du persulfate de potassium $K_2S_2O_8$ peu soluble.

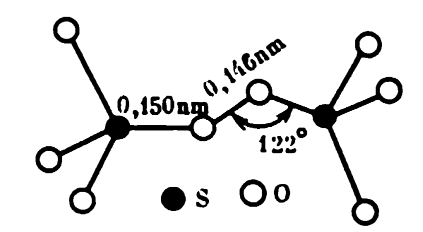


Fig. 62. Structure de l'ion $S_2O_8^{2-}$

'acide persulfurique se prépare également par électrolyse de l'acide sulfurique concentré:

$$H_2SO_4 \rightleftarrows H^+ + HSO_4^-$$

A la cathode: $2H^+ + 2e \rightarrow H_2$ A l'anode: $2HSO_4^- - 2e \rightarrow H_2S_2O_8$

En se dissolvant dans l'eau, l'acide persulfurique agit sur elle suivant l'équation

$$H_2S_2O_8 + 2H_2 = 2H_2SO_4 + H_2O_2$$

Le peroxyde d'hydrogène est évacué du mélange réactionnel sous une pression réduite (pour éviter sa décomposition). C'est le procédé industriel de fabrication de peroxyde d'hydrogène.

Les sels de l'acide persulfurique (*persulfates*) sont des oxydants forts.

L'oxyde de soufre (VI) en solution dans l'acide sulfurique entre en réaction avec ce dernier pour former l'*acide pyrosulfurique*:

$$H_2SO_4 + SO_3 = H_2S_2O_7$$

L'acide pyrosulfurique est donc de l'oléum comportant 45 % de SO_3. Sa] structure est la suivante:

```
       O   O
       ‖   ‖
HO—S—O—S—OH
       ‖   ‖
       O   O
```

Ses cristaux, très hygroscopiques, fondent à 35 °C. L'action de l'eau transforme l'acide pyrosulfurique en acide sulfurique:

$$H_2S_2O_7 + H_2O = 2H_2SO_4$$

Les sels de l'acide pyrosulfurique (pyrosulfates) se préparent par chauffage des hydrosulfates correspondants:

$$2KHSO_4 = K_2S_2O_7 + H_2O$$

17—01151

Ce sont des corps cristallins incolores qui redeviennent hydrosulfates étant dissous dans l'eau. Le chauffage les décompose:

$$Na_2S_2O = Na_2SO_4 + SO_3$$

§ 74. Cycle du soufre dans la nature. A l'époque géologique lointaine où la croûte terrestre se formait, dans les conditions de haute température et de manque d'oxygène, le soufre ne se rencontrait qu'à l'état de sulfures. Avec l'apparition sur notre planète de l'eau liquide, les sulfures se transformèrent progressivement en carbonates en dégageant du sulfure d'hydrogène:

$$CaS + CO_2 + H_2O = CaCO_3 + H_2S$$

Le sulfure d'hydrogène était oxydé par l'oxygène de l'air:

$$2H_2S + O_2 = 2H_2O + 2S$$

En présence d'eau et d'oxygène de l'air en excès, le soufre se transformait peu à peu en acide sulfurique:

$$2S + 3O_2 + 2H_2O = 2H_2SO_4$$

Cet acide sulfurique entrait en réaction avec divers sels contenus dans le sol ou dans l'eau (surtout avec les carbonates):

$$CaCO_3 + H_2SO_4 = CaSO_4 + CO_2 + H_2O$$

La majeure partie de ces sulfates était emportée par les fleuves dans les mers qui, en séchant, formèrent des couches de minéraux, principalement de gypse $CaSO_4 \cdot 2H_2O$.

A côté de cette série des transformations (sulfures → H_2S → S → H_2SO_4 → → sulfates) qui se produisent dans la nature en élevant le taux d'oxydation du soufre, on observe des processus de réduction qui conduisent de nouveau à la formation de sulfure d'hydrogène. Une partie des sulfates descend vers les couches profondes de la Terre où ils réagissent, à haute température, sur des corps organiques:

$$CaSO_4 + CH_4 \rightarrow CaS + CO_2 + 2H_2O \rightarrow CaCO_3 + H_2S + H_2O$$

Le sulfure d'hydrogène se dégage alors sous forme de gaz ou se dissout dans les eaux souterraines.

Les plantes absorbent les sulfates de l'eau du sol, ce qui fait que le soufre, ayant subi des processus biochimiques complexes, se retrouve dans les matières protéiques. Après la mort des organismes animaux et végétaux, leurs matières protéiques se décomposent en libérant le soufre sous forme de sulfure d'hydrogène.

Tout ce cycle des transformations du soufre dans la nature peut être schématisé comme suit:

$$\text{Sulfures} \rightarrow H_2S \rightarrow S \rightarrow H_2SO_4 \rightarrow \text{Sulfates} - \begin{cases} \rightarrow H_2S \rightarrow \text{Sulfures} \\ \rightarrow \text{Protéine} \rightarrow H_2S \rightarrow \text{Sulfures} \end{cases}$$

SÉLÉNIUM ET TELLURE

§ 75. Propriétés et applications du sélénium et du tellure. Le sélénium et le tellure appartiennent aux oligo-éléments: leur concentration dans l'écorce terrestre vaut respectivement 10^{-6} et 10^{-7} % (massiques). Ils forment rarement des minéraux individuels. D'habitude, on les trouve, à l'état naturel, dans les sulfures et dans le soufre natif.

La densité, les températures de fusion et d'ébullition des corps simples correspondants augmentent parallèlement à l'accroissement de la charge nucléaire des atomes des éléments considérés (v. *Tableau 19*).

Le sélénium et le tellure sont tirés, principalement, des déchets de fabrication d'acide sulfurique qui s'accumulent dans les chambres à poussières, ainsi que des boues qui se forment au cours du raffinage électrolytique du cuivre. Parmi d'autres impuretés, les boues contiennent également du séléniure d'argent Ag_2Se et quelques tellurures. Le sélénium est extrait de la boue par grillage oxydant :

$$Ag_2Se + O_2 = 2Ag + SeO_2$$

A côté de l'oxyde de sélénium (IV), le grillage des boues donne de l'oxyde de tellure (IV) TeO_2, ainsi que des oxydes de métaux lourds. L'oxyde de sélénium (IV), facilement sublimable, est aisé à séparer des oxydes métalliques.

L'oxyde de soufre (IV) agit sur les oxydes SeO_2 et TeO_2 en milieu aqueux en réduisant le sélénium et le tellure :

$$SeO_2 + H_2O = \underset{\text{acide sélénieux}}{H_2SeO_3}$$

$$H_2SeO_3 + 2SO_2 + H_2O = Se\downarrow + 2H_2SO_4$$

Le sélénium précipite sous forme de poudre d'un rouge vif ou foncé.

Le sélénium, de même que le soufre, possède plusieurs variétés allotropiques (sélénium amorphe, rouge ; vitreux, presque noir ; caoutchouté ; cristallin monoclinique, rouge ou rouge orangé). La plus stable de ces formes est le *sélénium cristallin* de couleur grise qui possède des propriétés semiconductrices. Sa conductivité augmente brusquement (de 1000 fois environ) sous l'action de la lumière. Cela permet de fabriquer des cellules photorésistantes au sélénium.

Le tellure présente aussi des variétés allotropiques : cristalline et amorphe. Le tellure cristallin, d'un gris argenté, est fragile, facilement réduit en poudre. Sa conductivité électrique, insignifiante, augmente à la lumière. Le tellure amorphe est brun, moins stable que le sélénium amorphe. Il cristallise à 25 °C.

Le sélénium et le tellure ressemblent beaucoup au soufre par leurs propriétés chimiques. Ils brûlent à l'air (flamme bleue pour le sélénium et bleu verdâtre pour le tellure) en formant les oxydes correspondants MO_2. A la différence de SO_2, ces oxydes sont des corps cristallins. SeO_2 est bien soluble dans l'eau et TeO_2 y est peu soluble.

Le sélénium est le seul à réagir partiellement sur l'hydrogène, à températures élevées :

$$Se + H_2 \rightleftharpoons H_2Se$$

Le tellure ne se combine pas à l'hydrogène de façon directe. Le sélénium comme le tellure réagissent à chaud sur plusieurs métaux, donnant des sels (*séléniures* et *tellurures*, K_2Se et K_2Te par exemple). Si le sélénium amorphe entre en réaction avec l'eau à température élevée (le sélénium cristallin ne réagit pas sur l'eau), le tellure le fait même à la température ordinaire:

$$\underset{\text{amorphe}}{Se} + 2H_2O = SeO_2 + 2H_2$$

$$Te + 2H_2O = TeO_2 + 2H_2$$

De même que le soufre, le sélénium et le tellure s'oxydent en acides correspondants (H_2SeO_4, $H_2TeO_4 \cdot 2H_2O$), mais dans des conditions plus rigoureuses et par l'intervention d'autres oxydants:

$$4Se + 3HClO_4 + 4H_2O = 4H_2SeO_4 + 3HCl$$

$$Te + 3H_2O_2 \text{ (à 30 \%)} = H_6TeO_6$$

Le sélénium et le tellure se dissolvent lentement, en imitant le soufre, dans des solutions alcalines bouillantes:

$$3Se + 6KOH = 2K_2Se + K_2SeO_3 + 3H_2O$$

Le sélénium sert à fabriquer des redresseurs de courant électrique, des cellules photosensibles, des piles solaires qui transforment l'énergie solaire en énergie électrique. On l'ajoute dans le verre pour éliminer la teinte verdâtre due à la présence de combinaisons du fer. Le séléniure de cadmium confère au verre une coloration rubis. De petites quantités de sélénium sont utilisées dans l'industrie du caoutchouc.

Le tellure est surtout utilisé en tant que semiconducteur.

§ 76. **Propriétés des combinaisons du sélénium et du tellure.** Le séléniure et le tellurure d'hydrogène peuvent résulter de l'action d'acides dilués sur des séléniures et des tellurures métalliques:

$$Na_2Se + H_2SO_4 = Na_2SO_4 + H_2Se$$

$$Na_2Te + H_2SO_4 = Na_2SO_4 + H_2Te$$

Dans les conditions normales, le séléniure et le tellurure d'hydrogène sont des gaz incolores à odeur caractéristique désagréable (plus fétide que pour H_2S). Le séléniure d'hydrogène est plus toxique et le tellurure d'hydrogène moins toxique que le sulfure d'hydrogène. Les combinaisons hydrogénées du sélénium et du tellure sont des réducteurs plus forts que le sulfure d'hydrogène. Leur solubilité dans l'eau est à peu près identique à celle de H_2S. Les solutions aqueuses de H_2Se et H_2Te présentent une réaction acide marquée, suite à la dissociation:

$$H_2Se \rightleftarrows H^+ + HSe^-$$

$$HSe^- \rightleftarrows H^+ + Se^{2-}$$

Dans la série O-S-Se-Te, les rayons ioniques passent de 0,136 à 0,211 nm. On doit donc s'attendre à ce que la capacité des ions M^{2-} de retenir l'ion hydrogène diminue en conséquence. Des données expérimentales confirment cette tendance. Les premières constantes de dissociation des chalcogénures * d'hydrogène sont les suivantes: $K_{H_2O} = 2 \cdot 10^{-16}$; $K_{H_2S} = 9 \cdot 10^{-8}$; $K_{H_2Se} = 1 \cdot 10^{-4}$; $K_{H_2Te} = 2 \times \times 10^{-3}$. Ainsi, les acides sélénhydrique et tellurhydrique sont plus forts que l'acide sulfhydrique.

L'aptitude à la dissociation thermique des chalcogénures d'hydrogène croît le long de la série O-S-Se-Te: l'eau se prête le moins à la décomposition thermique, alors que le séléniure et le tellurure d'hydrogène sont bien instables et se décomposent dès une légère élévation de température.

La stabilité variable des molécules H_2O, H_2S, H_2Se et H_2Te est liée à la diminution successive de leurs chaleurs de formation (en kJ/mol) à partir des éléments:

H_2O	288,3	H_2Se	−79,42
H_2S	20,9	H_2Te	−142,12

On peut se rendre compte que l'eau est un composé hautement exothermique, le sulfure d'hydrogène l'est moins, tandis que le séléniure et le tellurure d'hydrogène sont des composés endothermiques.

Les sels des acides sélénhydrique et tellurhydrique (*séléniures* et *tellurures*) ont des propriétés qui les rapprochent des sulfures. On les obtient, ainsi que les sulfures, par l'action du séléniure (du tellurure) d'hydrogène sur des sels métalliques solubles. Les séléniures et les tellurures sont proches des sulfures en ce qui concerne la solubilité dans l'eau et dans les acides. Ainsi, en passant à travers une solution aqueuse de $CuSO_4$, le séléniure d'hydrogène donne un précipité de séléniure de cuivre, insoluble dans l'eau et dans les acides dilués:

$$H_2Se + CuSO_4 = H_2SO_4 + CuSe\downarrow$$

Le sélénium et le tellure forment avec l'oxygène les combinaisons SeO_2, SeO_3, TeO_2 et TeO_3, dont SeO_2 et TeO_2 se préparent par combustion à l'air du sélénium et du tellure, par calcination des séléniures et des tellurures métalliques, ainsi que par combustion des séléniures et des tellurures d'hydrogène:

$$Te + O_2 = TeO_2$$
$$2ZnSe + 3O_2 = 2ZnO + 2SeO_2$$
$$2H_2Te + 3O_2 = 2H_2O + 2TeO_2$$

* Le terme *chalcogènes* désigne les éléments de la famille de l'oxygène considérés dans ce chapitre. (*N.d.T.*)

SeO_2 et TeO_2 sont des *oxydes acides* (*anhydrides*). Dissous dans l'eau, ils forment respectivement l'*acide sélénieux* et l'*acide tellureux*:

$$SeO_2 + H_2O = H_2SeO_3$$
$$TeO_2 + H_2O = H_2TeO_3$$

La dissociation de ces acides en solution dans l'eau est moins marquée que celle de l'acide sulfureux. L'acide sélénieux n'est stable qu'au-dessous de 70 °C; au-dessus de cette température il se décompose en anhydride et eau. L'acide tellureux n'a jamais été obtenu à l'état libre: il n'existe qu'en solution aqueuse.

Alors que les combinaisons du soufre au degré + 4 (SO_2, H_2SO_3, sulfites) se comportent de préférence en réducteurs, le degré d'oxydation du soufre s'élevant jusqu'à + 6, SeO_2 et TeO_2, ainsi que les acides qui leur correspondent, manifestent surtout des propriétés oxydantes en se réduisant respectivement en Se et Te.

Les acides sélénieux et tellureux ne se comportent en réducteurs qu'en présence d'oxydants forts:

$$3H_2SeO_3 + HClO_3 = \underset{\text{acide sélénique}}{3H_2SeO_4} + HCl$$

$$3H_2TeO_3 + HClO_3 = \underset{\text{acide tellurique}}{3H_2TeO_4} + HCl$$

L'*acide tellurique* libre est obtenu le plus souvent sous forme du cristallohydrate $H_2TeO_4 \cdot 2H_2O$ que l'on peut écrire H_6TeO_6. Dans l'*acide orthotellurique* H_6TeO_6, les atomes d'hydrogène peuvent être substitués, entièrement ou en partie, par des atomes métalliques, ce qui donne des sels du type Na_6TeO_6.

Les acides sélénique H_2SeO_4 et tellurique H_2TeO_4 sont des corps cristallins incolores, bien solubles dans l'eau. La force de l'acide sélénique se rapproche de celle de l'acide sulfurique, alors que H_2TeO_4 est un acide bien faible. L'acide sélénique se combine énergiquement à l'eau et carbonise les corps organiques. Ces deux acides ont un pouvoir oxydant plus marqué que celui de l'acide sulfurique. Si l'acide sulfurique concentré n'oxyde que HBr et HI (avec libération de Br_2 et I_2), les acides sélénique et tellurique oxydent de plus HCl suivant la réaction

$$H_2SeO_4 + 2HCl = H_2SeO_3 + H_2O + Cl_2$$

L'or qui ne se dissout pas même dans l'acide sulfurique chaud, est soluble à chaud dans l'acide sélénique anhydre.

Les *oxydes* qui correspondent aux acides sélénique et tellurique (SeO_3 et TeO_3) se préparent selon des procédés différents. Chauffé, l'acide sélénique ne dégage pas SeO_3. L'oxyde de sélénium (VI) est préparable par interaction du séléniate de potassium avec un excès

de l'oxyde de soufre (VI):

$$K_2SeO_4 + SO_3 = K_2SO_4 + SeO_3$$

L'oxyde de tellure (VI) se forme en portant l'acide tellurique à 300 °C (un chauffage plus fort conduit à la décomposition de TeO_3 en TeO_2 et O_2):

$$H_2TeO_4 \xrightarrow{300^\circ C} TeO_3 + H_2O$$

L'oxyde de sélénium (VI), corps cristallin incolore (F = 118 °C), est bien soluble dans l'eau avec formation d'acide sélénique. L'oxyde de tellure (VI) est une poudre jaune qui ne se dissout pas dans l'eau ni dans les solutions diluées d'acides et d'alcalis, mais seulement dans les solutions aqueuses concentrées d'alcalis:

$$TeO_3 + 2KOH = K_2TeO_4 + H_2O$$

CHAPITRE X

SOUS-GROUPE PRINCIPAL DU GROUPE V

§ **77. Généralités.** Ce sous-groupe de la classification périodique comprend azote, phosphore, arsenic, antimoine et bismuth.

Les atomes de la famille de l'azote possèdent cinq électrons sur leur couche électronique périphérique (*Tableau 20*). Il est donc naturel de s'attendre à ce qu'ils aient tendance à compléter leurs orbitales externes pour se constituer une couche à 8 électrons. Mais cette tendance doit être moins nette que chez les éléments correspondants des sous-groupes principaux des groupes VI et VII qui manquent d'un moindre nombre d'électrons pour compléter leur couche externe jusqu'à ce qu'ils y aient une structure à 8 électrons. Cette tendance doit également s'atténuer à l'intérieur du sous-groupe de l'azote au bismuth. Le détachement d'électrons des atomes neutres des éléments du groupe V sera plus aisé que dans le cas des éléments des groupes VI et VII, en raison des rayons atomiques plus importants chez les éléments considérés. Les éléments du sous-groupe de l'azote ont dans leurs combinaisons les degrés d'oxydation allant de —3 à +5. Mais leurs degrés d'oxydation les plus caractéristiques sont les degrés —3 et +5. Bien que ces éléments appartiennent à un même sous-

Tableau 20

Certaines propriétés des atomes des éléments du sous-groupe principal du groupe V

Elément	Numéro atomique	Configuration des deux dernières couches électroniques (état fondamental)	Rayon de l'atome, nm	Premier potentiel d'ionisation, kJ/mol	Electronégativité relative (selon Pauling)
N	7	$1s^22s^22p^3$	0,092	1405	3,0
P	15	$2s^22p^63s^23p^3$	0,128	1062	2,1
As	33	$3s^22p^63d^{10}4s^24p^3$	0,139	966	2,0
Sb	51	$4s^24p^64d^{10}5s^25p^3$	0,159	832	1,8
Bi	83	$5s^25p^65d^{10}6s^26p^3$	0,170	774	1,8

groupe, certaines de leurs propriétés, présentent des différences bien nettes. Il est donc plus commode de considérer d'abord les propriétés de l'azote, puis celles du phosphore, pour passer ensuite à trois autres éléments: arsenic, antimoine et bismuth.

AZOTE

§ 78. Propriétés et applications de l'azote. Azote dans la nature. L'azote naturel est constitué par deux isotopes stables ^{14}N (99,635 % massiques) et ^{15}N (0,365 % massiques). L'azote chimiquement pur est, dans les conditions ordinaires, un gaz incolore et inodore qui fond à — 209,86 °C et bout à — 195,8 °C. Le réseau cristallin de l'azote solide est du type moléculaire, mais l'attraction mutuelle des molécules N_2 est tellement faible que l'azote ne se liquéfie et ne cristallise qu'à des températures extrêmement basses. La masse volumique de l'azote gazeux aux conditions normales est égale à 1,2506 kg/m³. Sa solubilité dans l'eau est faible (2,23 ml/100 ml de H_2O à 0 °C; 1,42 ml/100 ml à 40 °C et 1,32 ml/100 ml à 60 °C). La molécule d'azote est diatomique (N_2) avec une triple liaison: une liaison σ et deux liaisons π. Pratiquement, elle ne se dissocie pas en atomes même à hautes températures. Au voisinage de 2700 °C et sous pression normale, les molécules d'azote ne se dissocient qu'à 0,1 %, alors que, dans les mêmes conditions, le taux correspondant pour les molécules O_2 atteint 10 %.

L'azote libre est chimiquement inerte à température ordinaire. A chaud, il réagit sur le calcium et quelques autres métaux. Le magnésium et l'aluminium brûlent dans l'azote en donnant des nitrures (Mg_3N_2 et AlN). Avec l'oxygène, l'azote forme, à 3000 °C, l'oxyde d'azote (II) NO. Il ne réagit sur l'hydrogène en formant l'ammoniac que dans les conditions de températures et de pressions élevées et en présence de catalyseurs. L'azote ne se combine pas directement aux halogènes et au soufre. Il donne le dicyane (cyanogène) $(CN)_2$ au contact au coke porté à l'incandescence.

Dans la nature, l'azote est à l'état libre ou combiné. La majeure partie de l'azote libre se trouve dans l'air. L'immense « océan » aérien, dont nous habitons le « fond », est un mélange de gaz. Les constituants principaux de l'air sont les suivants:

constituants invariables (dont la concentration est pratiquement constante pour toute région du globe terrestre):

Azote	75,6 % (massiques)	78,09 % (volumiques)	$4 \cdot 10^{15}$ t
Oxygène . . .	23 % (massiques)	21 % (volumiques)	$1,5 \cdot 10^{15}$ t
Gaz rares . . .	1,3 % (massiques)	Près de 0,9 % (volumiques)	Près de $5,1 \cdot 10^{13}$ t

constituants variables (dont la concentration varie suivant la région du globe où la prise d'échantillon a été effectuée):

Oxyde de carbone (IV) . . .	0,03-0,06 % (massiques)	0,02 (0,04) % (volumiques)
Vapeur d'eau	1,9 % (massiques)	Jusqu'à 3 % (volumiques)

impuretés (poussière naturelle et industrielle, gaz industriels, microorganismes utiles ou nuisibles, etc.).

A proximité des grands centres industriels, l'atmosphère est polluée par des gaz de rebut et autres déchets de fabrication en quantités importantes. Ainsi, autour des entreprises produisant l'acide nitrique ou sulfurique, l'air renferme beaucoup d'oxydes d'azote et de SO_2. Dans les régions de production de pétrole et de gaz naturel, l'air atmosphérique a une odeur spécifique due à la présence de gaz de pétrole. Enfin, aux endroits où sont concentrées des matières végétales ou animales en cours de décomposition, l'air est chargé de quantités notables d'ammoniac et de sulfure d'hydrogène.

L'air pur, débarrassé des poussières, de l'oxyde de carbone (IV), de la vapeur d'eau et des autres impuretés, est incolore, transparent, insipide et inodore. La masse d'un litre d'air à 0 °C et sous 0,1 MPa est égale à 1,293 g. A — 140 °C et sous une pression voisine de 4 MPa, l'air se condense en un liquide incolore transparent. Sous pression atmosphérique, l'air liquide bout à — 190 °C. On peut le conserver assez longtemps dans des vases en verre ou en métal ou dans des containers à doubles parois entre lesquelles l'air a été éliminé. Comme l'oxygène bout à — 183 °C et l'azote à — 195 °C, la liquéfaction de l'oxygène est plus aisée que celle de l'azote. On tire l'oxygène de l'azote de l'air liquide par évaporation fractionnée.

L'azote entre dans la composition de tous les organismes vivants, car il est un constituant indispensable de toutes les matières protéiques.

L'azote combiné se trouve dans l'air sous forme d'ammoniac (qui résulte de la décomposition des composés organiques azotés) et, aussi, sous forme de traces de combinaisons oxygénées (NO_2 et autres). Dans les zones superficielles de l'écorce terrestre, on trouve des sels d'ammonium ainsi que des nitrates. La bonne solubilité de ces composés explique l'absence d'amas importants de ces substances dans la croûte terrestre. Il y a également de l'azote combiné dans les houilles (1 à 2,5 % massiques) et les pétroles (0,02 à 1,5 % massiques).

Les organismes animaux et les plantes ne sont pas capables de fixer l'azote libre de l'atmosphère. Or, certaines bactéries nitrifiantes du sol (nitroso et nitrobacters), les azotobacters ou les colonies de bactéries qui se développent sur les nodosités des légumineuses, fixent, à l'opposé des animaux et des plantes, l'azote libre. Les cadavres de ces bactéries enrichissent le sol en certaines combinaisons azotées qui sont assimilées par les plantes en se transformant en

protéines végétales. Ces dernières deviennent des protéines animales dans l'organisme des animaux qui se nourissent des plantes. L'azote retourne dans le sol au cours de la putréfaction des substances organiques azotées ou avec l'eau de pluie sous forme de solutions d'ammoniac, d'acide nitrique, etc. Les cultures agricoles évacuent du sol d'immenses quantités de corps organiques azotés (entre 100 et 200 kg par hectare). Les engrais organiques et, le plus souvent, les engrais minéraux (« chimiques ») rendent au sol une partie de son azote.

Certains processus favorisent la libération de l'azote combiné. Dans le sol, c'est la tâche des bactéries dénitrifiantes. L'azote libre se dégage également lors de la combustion de divers combustibles et au cours de la décomposition des substances organiques.

Industriellement, l'azote est obtenu en quantités importantes par liquéfaction de l'air suivie de sa distillation fractionnée. Lorsque de l'air liquide est soumis à l'évaporation afin d'obtenir de l'azote et de l'oxygène, il y a parallèlement dégagement de gaz rares.

Dans les laboratoires, on prépare l'azote en décomposant à chaud un mélange de nitrite de sodium et de chlorure d'ammonium:

$$NaNO_2 + NH_4Cl = NaCl + NH_4NO_2$$

$$NH_4NO_2 = N_2 + 2H_2O$$

On consomme beaucoup d'azote libre pour synthétiser l'ammoniac. On s'en sert aussi pour créer une atmosphère inerte lorsqu'il s'agit de remplir des ampoules électriques, de pomper sous pression de l'essence ou autres liquides combustibles et inflammables, de déshydrater des explosifs.

§ 79. **Ammoniac et ses dérivés.** *Propriétés physiques de l'ammoniac.* L'*ammoniac* NH_3 se présente sous forme d'un gaz incolore à odeur caractéristique, presque 2 fois plus léger que l'air. Il se liquéfie sous pression normale à — 33 °C et se solidifie à — 78 °C. C'est un gaz facilement comprimable: il suffit d'une faible pression (0,6—0,7 MPa) pour qu'il passe à l'état liquide à température normale, donnant un liquide volatil. C'est sous cette pression que l'ammoniac est conservé dans des bouteilles en acier.

Sa faible concentration dans l'air atmosphérique (0,5 % volumiques) irrite les muqueuses. Si la concentration est plus élevée, on observe des atteintes des yeux et des voies respiratoires, des crises d'étouffement et la pneumonie. Sa concentration maximale permise dans l'air des entreprises industrielles est de 20 mg/m^3.

En cas d'une intoxication par l'ammoniac, les premiers soins consistent à donner à respirer de l'air frais, à laver abondamment les yeux avec de l'eau, à faire inhaler de la vapeur d'eau.

La molécule NH_3 se forme par accouplement de trois électrons *p* de l'atome d'azote avec trois électrons *s* des atomes d'hydrogène. Les axes des nuages haltéroïdes des électrons *p* sont mutuellement perpendiculaires. Les trois atomes d'hydrogène se fixent sur l'atome d'azote de façon à former, entre leurs liaisons, des angles de 100°:

la molécule d'ammoniac a donc une forme pyramidale. Suite à l'électronégativité différente de l'azote et de l'hydrogène (v. *Tableau 6*), les liaisons H—N sont polaires. Les doublets communs sont déplacés vers l'atome d'azote. La molécule entière présente également une forte polarité. Les molécules d'ammoniac liquide, ainsi que celles d'eau, s'associent entre elles par formation de liaisons hydrogène :

```
   H       H       H            H—O   H···  O—H
   |       |       |              |   |     |
H—N···H—N···H—N···            H···O—H  H···
   |       |       |           Molécule d'eau
   H       H       H               associée
  Molécule d'ammoniac
        associée
```

Cela rend élevée (23,5 kJ/mol) la chaleur d'évaporation de l'ammoniac liquide, car, en plus de l'énergie nécessaire pour surmonter les forces d'attraction intermoléculaire, il faut une énergie supplémentaire pour rompre les liaisons hydrogène. La chaleur de vaporisation de l'ammoniac est de loin supérieure à celles de la plupart des autres gaz liquéfiés. L'évaporation de l'ammoniac liquide absorbe donc une quantité importante de chaleur du milieu environnant.

La solubilité de l'ammoniac dans l'eau est parfaite : 700 volumes d'ammoniac dans 1 volume d'eau à 20 °C et près de 1200 volumes à 0 °C. Cette solubilité élevée de l'ammoniac est due, en majeure partie, à la formation de liaisons hydrogène entre les molécules d'ammoniac et les molécules d'eau :

```
   H       H       H                            H      H
   |       |       |                            |      |
H—N···H—N···H—N···H—O   H···O—H···N—H···N—H···O—H
   |       |       |     |   |   |         |      |      |
   H       H       H     O···O—H H         H      H      H
```

La solution aqueuse à 10 % d'ammoniac est dite ammoniaque (alcali volatil). La solution aqueuse concentrée d'ammoniac que l'on trouve dans le commerce renferme 25 % d'ammoniac et a une densité de 910 kg/m³.

Propriétés chimiques de l'ammoniac. L'ammoniac ne brûle pas à l'air, mais se consume dans l'oxygène pur :

$$4NH_3 + 3O_2 = 6H_2O + 2N_2$$

Dans des conditions favorables, l'ammoniac peut quand même être oxydé par l'oxygène de l' air. Ainsi, on voit se former de l'*oxyde d'azote* (*II*) et non pas de l'azote libre lorsqu'on fait passer un mélange d'ammoniac et d'air sur du platine incandescent (catalyseur) :

$$4NH_3 + 5O_2 = 4NO + 6H_2O$$

A hautes températures, les atomes d'hydrogène de l'ammoniac sont substitués, entièrement ou en partie, par des atomes métalliques.

La substitution de tous les trois hydrogènes de la molécule d'ammoniac conduit aux *nitrures*. Deux hydrogènes substitués donnent les *imides*; un seul hydrogène substitué, les *amides* ou les *amidures*. Ainsi, le passage de NH_3 sur de l'aluminium incandescent s'accompagne de la réaction

$$2Al + 2NH_3 + 2AlN + 3H_2$$

Les nitrures sont pour la plupart des corps solides. L'eau décompose les nitrures des métaux actifs:

$$Mg_3N_2 + 6H_2O = 3Mg(OH)_2 + 2NH_3$$

Lorsqu'on fait passer NH_3 sec au-dessus de sodium métallique chauffé, il se forme un corps salin, l'amidure de sodium:

$$2NH_3 + 2Na = 2NH_2Na + H_2$$

L'amidure de sodium est hydrolysé en présence d'eau:

$$NaNH_2 + H_2O = NaOH + NH_3$$

Outre les dérivés métalliques de l'ammoniac, on connaît des combinaisons qui résultent de la substitution des hydrogènes de l'ammoniac par des atomes d'halogènes. L'interaction de l'iode pulvérulent avec une solution aqueuse concentrée d'ammoniac (à froid) donne un précipité brun foncé: le nitrure d'iode (mélange de NI_3 avec NHI_2 et NH_2I), composé très instable qui n'existe qu'en milieu aqueux. Le nitrure d'iode sec explose au moindre contact.

On a, également, obtenu le nitrure de chlore NCl_3 et le nitrure de fluor NF_3. Le premier de ces composés est un liquide huileux de couleur jaune, dont les vapeurs ont une odeur forte. Porté à plus de 90 °C ou soumis à un choc, NCl_3 se décompose en explosant:

$$2NCl_3 = N_2 + 3Cl_2$$

Le nitrure de fluor, gaz incolore, est bien stable à l'opposé des nitrures d'iode et de chlore.

On connaît un dérivé hydroxylé de l'ammoniac, l'*hydroxylamine* NH_2OH, qui résulte de l'électrolyse de l'acide nitrique qui se réduit:

$$HNO_3 + 6H = NH_2OH + 2H_2O$$

Un autre dérivé important de l'ammoniac est l'*hydrazine* H_2N-NH_2. Ce liquide incolore est facilement soluble dans l'eau. Elle se forme par oxydation partielle de l'ammoniac:

$$2NH_3 + NaOCl = H_2O + N_2H_4 + NaCl$$

L'hydrazine est appliquée en tant que réducteur. Le mélange de vapeurs d'hydrazine avec de l'air brûle en dégageant une forte chaleur:

$$N_2H_4 + O_2 = 2H_2O + N_2 + 625\ kJ/mol$$

Cette faculté de l'hydrazine permet de l'utiliser (ainsi que certains de ses dérivés organiques) en qualité de propergol.

Les réactions d'addition se déroulant dans les conditions ordinaires sont les plus caractéristiques de l'ammoniac en raison de la structure de la molécule NH_3 qui possède une paire électronique non partagée. Ainsi, la dissolution de l'ammoniac dans l'eau donne une base faible, l'*hydroxyde d'ammonium*:

$$NH_3 + H_2O \rightleftharpoons NH_4OH \rightleftharpoons NH_4^+ + OH^-$$

En agissant sur les acides, le gaz ammoniac et ses solutions aqueuses forment des *sels* d'ammonium:

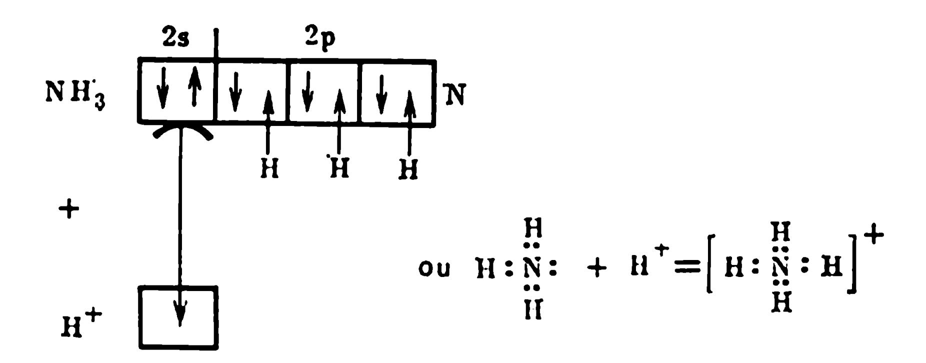
$$NH_3 + HCl = NH_4Cl,$$

ou

$$NH_3 + H^+ = NH_4^+$$

$$NH_4OH + HCl = NH_4Cl + H_2O$$

L'ion *ammonium* NH_4^+ se forme du fait que le doublet non partagé de l'atome d'azote occupe l'orbitale vacante de l'ion hydrogène. Cette interaction peut être schématisée comme suit:



Ainsi, la présence d'un doublet non partagé sur l'atome d'azote fait apparaître une liaison chimique entre l'atome d'azote et l'ion hydrogène. La charge de l'ion hydrogène est mise en commun et, désormais, le doublet non partagé de l'azote appartient aussi bien à l'azote qu'à l'ion hydrogène fixé. Par conséquent, l'atome d'azote de la molécule NH_3 joue le rôle de donneur et l'ion hydrogène de l'acide, le rôle d'accepteur.

De même que l'eau, l'ammoniac forme avec certains sels des combinaisons dites *ammoniacates*. Le caractère de la formation et la stabilité des ammoniacates les font ressembler aux cristallohydrates:

$$CaCl_2 + 8NH_3 = CaCl_2 \cdot 8NH_3$$

$$CuSO_4 + 4NH_3 = CuSO_4 \cdot 4NH_3$$

$$CaCl_2 + 2H_2O = CaCl_2 \cdot 2H_2O$$

$$CuSO_4 + 5H_2O = CuSO_4 \cdot 5H_2O$$

Les sels d'ammonium sont des corps cristallins solides, blancs pour la plupart, bien solubles dans l'eau. Ils se décomposent à chaud et la nature de leur décomposition dépend de l'anion du sel. Lorsque le sel dérive d'un acide volatil, l'élévation de température fait apparaître de l'ammoniac et de l'acide qui peuvent former de nouveau le sel dès que la température a baissé :

$$NH_4Cl \xrightarrow{\text{chauffage}} NH_3 + HCl \xrightarrow{\text{refroidissement}} NH_4Cl$$

La décomposition des sels ammoniacaux dérivés des acides non volatils donne de l'ammoniac et un sel acide :

$$(NH_4)_3PO_4 = 2NH_3\uparrow + NH_4H_2PO_4$$

La décomposition des sels d'ammonium dérivés des acides-oxydants a pour résultat l'oxydation de l'ion ammonium :

$$(NH_4)_2Cr_2O_7 = N_2\uparrow + Cr_2O_3 + 4H_2O$$

L'ammoniac peut être identifié grâce à son odeur, ainsi que par virage d'un papier à phénolphtaléine ou d'un papier de tournesol humides.

§ 80. **Procédés de préparation de l'ammoniac.** L'ammoniac est obtenu par plusieurs procédés.

1° *Procédé au cyanamide*, basé sur l'interaction du carbure de calcium CaC_2 avec l'azote à 1000 °C ;

$$CaC_2 + N_2 = CaCN_2 + C$$

suivie de la décomposition du cyanamide calcique par l'eau :

$$CaCN_2 + 3H_2O = CaCO_3 + 2NH_3\uparrow$$

Le cyanamide calcique est utilisable en tant qu'engrais azoté pour fertiliser les sols acides, car le carbonate de calcium issu de l'hydrolyse de $CaCN_2$ réduit l'acidité des sols.

2° *Séparation de l'ammoniac de l'eau ammoniacale* formée au cours de la distillation sèche du charbon.

3° *Syntèse de l'ammoniac à partir de ses éléments* en utilisant l'azote de l'air :

$$N_2 + 3H_2 \rightleftharpoons 2NH_3 + 92\ \text{kJ/mol}$$

Ce dernier procédé est le plus répandu à l'échelle industrielle. Comme le montre l'équation de la réaction, l'équilibre chimique se déplacera du côté de la formation d'ammoniac si l'on élève la pression ou si l'on abaisse la température (*Tableau 21*). Pourtant, à basse température, l'équilibre est très long à s'établir. On a donc besoin d'un catalyseur. Ce catalyseur est du fer en éponge (obtenu par réduction de la magnétite Fe_3O_4), additionné d'une faible quantité (près de 3 %) d'Al_2O_3 et K_2O (adjuvants actifs). Le rendement en am-

moniac atteint 97 % sans qu'on ait recours à un catalyseur. Mais l'application des pressions aussi importantes présente de grandes difficultés techniques liées à la nécessité d'employer des appareils spéciaux.

Tableau 21

Concentrations d'ammoniac (% volumiques) dans le mélange équilibré en fonction de la pression et de la température

Température, °C	Teneur en ammoniac suivant la pression (en MPa)		
	0,1	30	80
400	0,405	48,18	72,34
550	0,073	18,23	50,19
600	0,047	12,84	30,92

La préparation de l'ammoniac comporte les étapes suivantes: a) obtention d'azote et d'hydrogène ; b) synthèse d'ammoniac à partir du mélange azote-hydrogène ; c) séparation de l'ammoniac des gaz n'ayant pas réagi.

Le mélange d'azote et d'hydrogène (1 : 3) est soumis à une épuration soigneuse, car les impuretés, surtout les composés sulfurés, empoissonnent le catalyseur. Le compresseur confère au mélange la pression requise avant de l'envoyer dans la colonne de synthèse (fig. 63). Cette colonne, en acier spécial, est conçue pour résister aux pres-

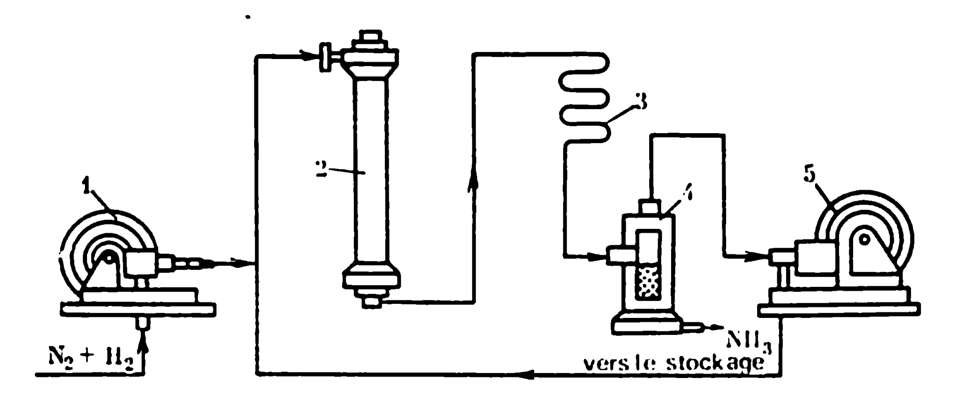


Fig. 63. Synthèse de l'ammoniac :
1 — turbocompresseur ; *2* — colonne de synthèse ; *3* — refroidisseur ; *4* — séparateur ; *5* — compresseur de circulation

sions élevées. Sa hauteur peut atteindre 18 m. Le mélange azote-hydrogène passe entre les tubes de l'échangeur de chaleur et, porté à la température nécessaire, pénètre par la conduite centrale dans la cais-

se de catalyse où se déroule la réaction: $N_2 + 3H_2 \rightleftarrows 2NH_3$. La température du mélange gazeux monte. Mais aucune surchauffe du système équilibré ne survient, car le mélange $N_2 + H_2$ qui arrive dans la colonne de synthèse refroidit la caisse de catalyse et les tubes en passant à travers l'espace entre les tubes. Après la colonne de synthèse, le mélange réactionnel va vers le refroidisseur qui sert à séparer l'ammoniac du mélange azote-hydrogène qui n'a pas réagi (70-80 %). Ici, l'ammoniac se condense par refroidissement, après quoi il passe dans le séparateur. Le mélange azote-hydrogène est renvoyé dans la colonne de synthèse par un compresseur de circulation.

Un tel procédé de fabrication où les substances n'ayant pas réagi sont séparées des produits de la réaction et retournent dans le réacteur, est appelé *procédé à recyclage*. En faisant circuler le mélange azote-hydrogène, on peut se limiter à des pressions peu élevées. Aujourd'hui, l'ammoniac est synthétisé sous une pression de 30 MPa, alors que les installations les plus récentes utilisent des pressions encore moins élevées: jusqu'à 15 MPa.

Le procédé de laboratoire consiste à soumettre des sels d'ammonium à l'action d'un alcali (à chaud):

$$2NH_4Cl + Ca(OH)_2 = 2NH_3\uparrow + CaCl_2 + 2H_2O$$

§ 81. Applications de l'ammoniac et des sels d'ammonium. La plus grande partie de l'ammoniac produit sert à fabriquer de l'acide nitrique et autres substances azotées, telles que $(NH_4)_2SO_4$, NH_4NO_3, carbamide (urée) $CO(NH_2)_2$, etc. Outre cela, il est utilisé:

dans les installations frigorifiques: l'évaporation de l'ammoniac liquéfié absorbe une grande quantité de chaleur;

dans les laboratoires chimiques: les solutions aqueuses d'ammoniac sont des bases volatiles faibles;

en médecine: sous forme d'alcali volatil;

dans le ménage: comme détachant (sous forme de mélanges: ammoniaque + éther diéthylique + alcool éthylique; ammoniaque + chloroforme + essence + alcool éthylique).

Les sels d'ammonium ont un grand intérêt pratique. Le *nitrate d'ammonium* additionné de *sulfate d'ammonium* s'emploie comme engrais azoté. De plus, le nitrate d'ammonium sert à fabriquer des explosifs: les *ammonals*. Ici, on utilise la propriété du nitrate d'ammonium de se décomposer en explosant en présence de corps oxydants. Les ammonals sont utilisés dans les travaux de minage.

Le *chlorure d'ammonium* (sel ammoniac ou salmiac) est utilisé pour braser les métaux. NH_4Cl réagit à chaud sur les oxydes métalliques (par l'intermédiaire de HCl libéré au cours de la décomposition de NH_4Cl), en nettoyant ainsi la surface du métal. On l'applique également comme électrolyte dans les piles sèches.

18—01151

§ 82. Combinaisons oxygénées de l'azote. L'azote forme avec l'oxygène cinq oxydes où il présente tous les degrés d'oxydation de + 1 à + 5 : N_2O, NO, N_2O_3, NO_2 et N_2O_5. A l'exception de l'oxyde d'azote (V), tous les oxydes d'azote sont des gaz aux conditions ordinaires. N_2O_5 est un solide.

L'*oxyde d'azote* (I) N_2O a la formule structurale $\underset{\cdot\cdot}{\overset{\cdot\cdot}{O}}:\underset{\times}{\overset{\times}{\times}}N\underset{\times}{\overset{\times\times}{\times}}\cdot\underset{\cdot\cdot}{\overset{\cdot\cdot}{N}}$ ou $O=N\overset{\rightarrow}{=}N$. L'atome d'azote, lié à l'oxygène à l'aide de deux doublets électroniques et à l'autre atome d'azote à l'aide d'un seul doublet, cède en même temps à ce dernier deux électrons non partagés pour assurer la liaison.

La préparation de cet oxyde d'azote est possible par décomposition du nitrate d'ammonium à 250 °C :

$$NH_4NO_3 = N_2O + 2H_2O$$

N_2O est un gaz incolore, à une faible odeur agréable et une saveur douceâtre. Aspiré, il produit un effet enivrant et anesthésiant, ce qui détermine son emploi en médecine en qualité d'anesthésique. Porté à plus de 500 °C, N_2O se décompose en azote et oxygène.

L'*oxyde d'azote* (II) NO se forme à partir de ses éléments au cours des décharges électriques :

$$N_2 + O_2 = 2NO$$

L'industrie le prépare par oxydation catalytique de l'ammoniac en présence de platine ou d'oxydes de fer et de chrome :

$$4NH_3 + 5O_2 = 4NO + 6H_2O$$

En laboratoire, NO est obtenu en soumettant le cuivre à l'action de l'acide nitrique dilué :

$$3Cu + 8HNO_3 = 3Cu(NO_3)_2 + 2NO + 4H_2O$$

NO se présente comme un gaz incolore et inodore, peu soluble dans l'eau. A l'air, il s'oxyde facilement en NO_2 :

$$2NO + O_2 = 2NO_2$$

L'*oxyde d'azote* (III) ou l'*anhydride nitreux* (*azoteux*) N_2O_3 peut résulter de l'interaction du nitrite de sodium avec l'acide sulfurique dilué à 0 °C :

$$NaNO_2 + H_2SO_4 = NaHSO_4 + HNO_2$$

L'*acide nitreux* (azoteux) HNO_2 n'existe que sous forme de solutions très diluées, étant assez aisément décomposé :

$$2HNO_2 = N_2O_3 + H_2O$$

N_2O_3 se condense à froid en un liquide bleu. Ce corps, très instable, est facile à décomposer :

$$N_2O_3 = NO + NO_2$$

Les sels de l'acide nitreux (*nitrites*) peuvent être obtenus en faisant passer un mélange équimoléculaire d'oxydes d'azote (II) et (IV) dans une solution alcaline:

$$NO + NO_2 + 2NaOH = 2NaNO_2 + H_2O$$

A la différence de l'acide nitreux, les nitrites sont des corps stables. C'est essentiellement le *nitrite de sodium* qui présente un intérêt pratique, car on l'utilise dans la fabrication de colorants et dans la pratique de laboratoire.

HNO_2 est un acide faible ($K_d = 10^{-4}$). Dans leurs réactions chimiques, l'acide nitreux et les nitrites se comportent tantôt en oxydants, tantôt en réducteurs. En présence de réducteurs forts, ils se réduisent, le plus souvent, en NO:

$$2NaNO_2 + 2KI + 2H_2SO_4 = Na_2SO_4 + K_2SO_4 + 2NO + 2H_2O + I_2$$

Les oxydants forts peuvent oxyder HNO_2 et les nitrites en acide nitrique et nitrates:

$$2KMnO_4 + 5NaNO_2 + 3H_2SO_4 = K_2SO_4 + 5NaNO_3 + 2MnSO_4 + 3H_2O$$

L'*oxyde d'azote* (IV) NO_2 se forme par oxydation de NO ou par décomposition des nitrates des métaux lourds:

$$2Pb(NO_3)_2 = 2PbO + 4NO_2 + O_2$$

On le prépare en laboratoire par action de l'acide nitrique concentré sur le cuivre:

$$Cu + 4HNO_3 = Cu(NO_3)_2 + 2NO_2 + 2H_2O$$

NO_2, gaz brun à odeur fétide, est très toxique et se dissout bien dans l'eau. Il se dimérise aisément à froid, donnant un corps presque incolore de formule N_2O_4:

$$2NO_2 \underset{\text{élévation de température jusqu'à 140 °C}}{\overset{\text{abaissement de température jusqu'à −11 °C}}{\rightleftarrows}} N_2O_4$$

NO_2 doit sa tendance à se dimériser à la présence d'un nombre impair d'électrons dans sa molécule:

$$\overset{\times\times}{\underset{\times\times}{\overset{\times}{\underset{\times}{}}O}} : \underset{\cdot}{N} : \overset{\times\times}{\underset{\times\times}{O\overset{\times}{\underset{\times}{}}}}$$

monomère
(5+6·1=17)

dimère
(5·2+6·4=34)

La dissolution de NO_2 dans l'eau conduit à un mélange d'acide nitreux et d'acide nitrique. Or, HNO_2 étant instable, surtout à chaud,

la dissolution de NO_2 dans de l'eau chaude donne comme produits principaux de la réaction l'acide nitrique et l'oxyde d'azote (II):

$$\begin{array}{l} 2NO_2 + H_2O = HNO_2 + HNO_3 \\ HNO_2 + NO_2 = HNO_3 + NO \\ \hline 3NO_2 + H_2O = 2HNO_3 + NO \end{array}$$

La dissolution de NO_2 dans l'eau en présence d'un excès d'oxygène sous pression se produit suivant l'équation

$$4NO_2 + 2H_2O + O_2 = 4HNO_3$$

L'*oxyde d'azote* (V) ou l'*anhydride nitrique* (*azotique*) N_2O_5 est le produit de la déshydratation de l'acide nitrique par l'oxyde de phosphore (V):

$$2HNO_3 + P_2O_5 = N_2O_5 + 2HPO_3$$

Ce corps instable se décompose lentement dans les conditions ordinaires:

$$2N_2O_5 = 2N_2O_4 + O_2$$

N_2O_5 est un oxydant fort. Sa dissolution dans l'eau conduit à l'acide nitrique.

§ 83. **Acide nitrique et ses sels.** L'acide nitrique est préparé suivant plusieurs procédés différents.

1° *Procédé à l'ammoniac* (*industriel*). La possibilité de préparer l'acide nitrique à partir de l'ammoniac est liée à l'aptitude de ce dernier à s'oxyder lorsqu'un mélange d'ammoniac et d'air en excès est mis en contact avec un catalyseur platine-rhodium chauffé:

$$4NH_3 + 5O_2 = 4NO + 6H_2O + 54 \text{ kJ/mol}$$

L'alliage platine-rhodium assure un haut rendement en NO, une réaction rapide et une longue durée de service. Mais ces métaux sont très chers, alors que, dans un tel processus, on en perd inévitablement une partie. L'étude effectuée par des chercheurs soviétiques a abouti à la constatation que l'ammoniac était bien oxydable sur un catalyseur comportant une toile de platine rhodié et une couche de catalyseur non platiné (oxydes de fer et d'autres métaux).

Ce procédé de fabrication d'acide nitrique comprend plusieurs stades.

De l'air épuré est mélangé à de l'ammoniac pur. Le catalyseur est utilisé sous forme de toiles en fils fins. Un paquet de plusieurs toiles se fixe horizontalement dans la partie centrale de la caisse de catalyse (fig. 64). On chauffe les toiles avant d'y introduire un mélange ammoniac-air. Par la suite, le catalyseur est maintenu à chaud par la chaleur qui se dégage au cours de l'oxydation de l'ammoniac. Après la caisse de catalyse, le mélange comportant NO, air et vapeur d'eau et ayant une température élevée passe entre les

tubes de l'échangeur de chaleur et se refroidit en chauffant le mélange ammoniac-air qui entre dans l'appareil. Il se refroidit de nouveau en passant à travers les tubes d'une chaudière à vapeur où NO se transforme en NO_2. Ensuite, le mélange gazeux qui contient désormais NO_2 va dans une tour d'absorption remplie d'anneaux de por-

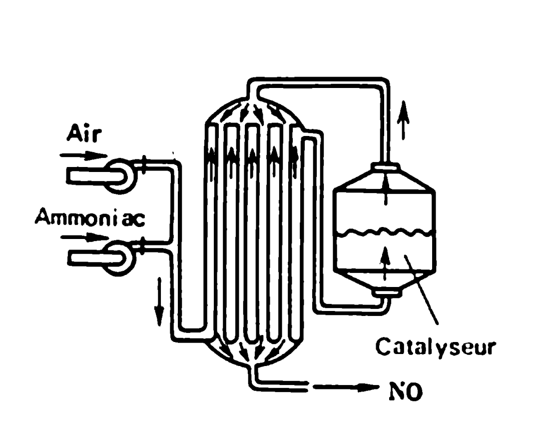


Fig. 64. Installation d'oxydation catalytique de l'ammoniac

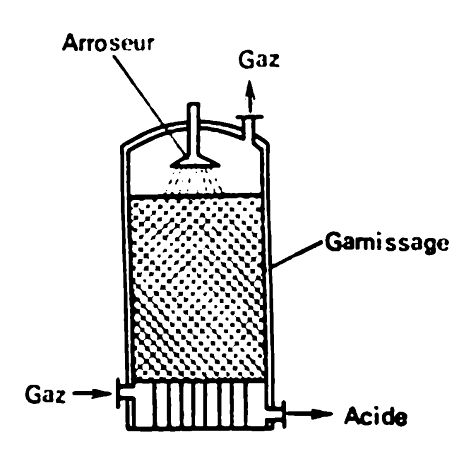


Fig. 65. Tour d'absorption de NO_2

celaine. Le garnissage est arrosé avec de l'eau en haut de la tour (fig. 65). Pour assurer une absorption plus complète de NO_2, on installe l'une après l'autre plusieurs tours d'absorption. Il s'y produit la réaction

$$3NO_2 + H_2O = 2HNO_3 + NO$$

2° *Procédé de laboratoire*: action de l'acide sulfurique concentré sur le nitrate de sodium à une température légèrement élevée:

$$NaNO_3 + H_2SO_4 = NaHSO_4 + HNO_3$$

Ce procédé fut utilisé par l'industrie avant qu'on n'ait mis au point le procédé à l'ammoniac.

3° *Procédé à l'arc* qui comprend les stades suivants:

a) formation de NO au cours du passage d'un courant d'air à travers un arc électrique: $N_2 + O_2 \rightleftharpoons 2NO$. Cette réaction étant réversible, NO est à évacuer rapidement de la zone de l'arc électrique et à refroidir pour éviter qu'il ne se décompose en azote et oxygène. Voilà pourquoi l'arc électrique placé dans un champ électromagnétique est étendu de façon à former un disque d'un diamètre allant jusqu'à 3 m;

b) oxydation de NO en NO_2;

c) obtention de HNO_3. La teneur en NO_2 du mélange gazeux étant relativement faible, on prépare d'abord le nitrate de calcium $Ca(NO_3)_2$ (salpêtre de chaux):

$$2Ca(OH)_2 + 4NO_2 + O_2 = 2Ca(NO_3)_2 + 2H_2O$$

Après avoir évacué l'eau, $Ca(NO_3)_2$ peut servir à produire de l'acide nitrique.

Ce procédé ne s'est pas généralisé, car il consomme trop d'énergie électrique et qu'un tel acide revient trop cher.

L'acide nitrique pur est un liquide incolore, ordinairement coloré en jaune par l'oxyde d'azote (IV) qui y est dissous, ce dernier résulte de la décomposition de l'acide nitrique à la lumière:

$$4HNO_3 = 2H_2O + 4NO_2 + O_2$$

C'est un acide fort qui possède un pouvoir oxydant nettement prononcé. L'acide nitrique commercial a ordinairement une concentration de 65 % et une densité de 1400 kg/m^3. HNO_3 est miscible à l'eau en toutes proportions. Il détruit très vite les tissus animaux et végétaux. Même une faible quantité d'acide nitrique dilué laisse des tâches jaunes sur la peau.

L'acide nitrique concentré agit sur plusieurs non-métaux: HNO_3 bouillant oxyde le soufre en H_2SO_4; le charbon est oxydé en CO_2. Un copeau qui se consume à peine, s'enflamme dans les vapeurs d'acide nitrique. L'essence de térébenthine brûle, dès qu'on l'a versé dans de l'acide nitrique concentré. La solution bleue d'indigo se décolore. HNO_3 concentré n'agit pas sur l'or et le platine. Le fer, l'aluminium et certains autres métaux sont passivés par l'acide nitrique concentré qui forme à leur surface une couche résistante d'oxydes, insoluble dans les acides. Cela permet de stocker et de transporter l'acide nitrique dans des réservoirs en acier.

Lorsque l'acide nitrique agit sur un métal, le produit de la réduction sera, de préférence, tantôt l'oxyde d'azote (IV), tantôt l'oxyde d'azote (II): cela dépend de la concentration de l'acide et de l'activité du métal. Parfois l'acide nitrique est réduit en oxyde d'azote (I) et même en ammoniac qui forme avec HNO_3 le nitrate d'ammonium. Les métaux oxydés par l'acide nitrique donnent ordinairement les nitrates correspondants.

Il est à noter que l'action de l'acide nitrique sur les métaux actifs peut conduire au dégagement d'hydrogène. Mais l'hydrogène naissant (atomique) est un réducteur fort que l'acide nitrique, oxydant fort, oxyde immédiatement en eau. Si l'on arrose un métal comme le magnésium, d'acide nitrique en petite quantité, l'hydrogène naissant, sans avoir le temps de s'oxyder, passe à travers la couche d'acide et se retrouve dans les produits gazeux de la réaction.

Considérons quelques cas de l'interaction acide nitrique-métaux:

1° Action de l'acide nitrique concentré sur les métaux peu actifs (Cu, Hg, Ag, Pb):

$$Cu + 4HNO_3 = Cu(NO_3)_2 + 2H_2O + 2NO_2$$

2° Action de l'acide nitrique dilué sur les métaux peu actifs:

$$3Cu + 8HNO_3 = 3Cu(NO_3)_2 + 2NO + 4H_2O$$

3° Action d'un acide nitrique très dilué sur les métaux actifs:

$$4Zn + 10HNO_3 = 4Zn(NO_3)_2 + NH_4NO_3 + 3H_2O$$

4° Action sur l'or et le platine de l' « eau régale » (mélange de HNO_3 concentré et de HCl concentré dans le rapport de 1 à 3):

$$Au + HNO_3 + 3HCl = AuCl_3 + NO + 2H_2O$$

$$AuCl_3 + HCl = H[AuCl_4]$$

Notons que l'action de l'acide nitrique sur les métaux a souvent pour résultat un mélange de composés azotés où l'azote a des degrés d'oxydation peu élevés. Normalement, un de ces composés prédomine.

Les tonnages fabriqués font de l'acide nitrique un des plus importants produits de l'industrie chimique. On en tire des engrais, de la poudre sans fumée, des explosifs (nitroglycérine, dynamite), des colorants, des plastiques.

Les sels de l'acide nitrique (*nitrates*) ont l'aspect de corps solides cristallins de couleur blanche, bien solubles dans l'eau. Les nitrates des métaux alcalins ou alcalinoterreux sont appelés *salpêtres* ($NaNO_3$ salpêtre du Chili, KNO_3 salpêtre proprement dit, $Ca(NO_3)_2$ salpêtre de chaux).

Les nitrates se décomposent à chaud. Les sels des métaux situés à gauche du magnésium dans la série de tensions, donnent les nitrites avec dégagement d'oxygène:

$$2KNO_3 = 2KNO_2 + O_2$$

On se sert de cette réaction en utilisant le nitrate de potassium en pyrotechnie et en fabriquant de la poudre noire ou fumée qui est un mélange finement divisé de nitrate de potassium, de charbon de bois et de soufre. La poudre noire brûle suivant la réaction

$$2KNO_3 + 3C + S = K_2S + 3CO_2 + N_2 + 617 \text{ kJ}$$

Cette réaction peut fournir d'autres corps solides sous forme de fumée (K_2CO_3, K_2SO_4).

Les nitrates des métaux se trouvant à droite du magnésium dans la série de tensions (le cuivre inclu) se décomposent à chaud en oxydes métalliques, oxyde d'azote (IV) et oxygène:

$$2Pb(NO_3)_2 = 2PbO + 4NO_2 + O_2$$

Les nitrates des métaux encore moins actifs donnent par décomposition à chaud les métaux libres:

$$2AgNO_3 = 2Ag + 2NO_2 + O_2$$

Dissous dans l'eau, les nitrates n'ont à peu près aucun pouvoir oxydant. L'usage principal que l'on fait des nitrates des métaux lourds consiste à en tirer les oxydes métalliques, alors que les sal-

pêtres (nitrates de sodium, de potassium, de calcium, d'ammonium) sont utilisés en quantités importantes en tant qu'engrais azotés. Le *salpêtre d'ammonium* sert à préparer des mélanges explosifs — les ammonals — employés lors des travaux de minage.

PHOSPHORE

§ 84. Propriétés et préparation du phosphore. Phosphore dans la nature. Le phosphore existe sous trois variétés allotropiques: phosphore blanc, rouge et noir.

Le *phosphore blanc*, solide, jaunit, puis rougit rapidement à la lumière. Sa formule moléculaire est P_4. Chaque atome de cette molécule étant directement lié à trois autres atomes, toutes les liaisons interatomiques de la molécule P_4 doivent avoir la même longueur. C'est donc un tétraèdre régulier où les angles formés par les liaisons valent 60°. Chaque atome de phosphore y participe avec trois orbitales *p*. Ces orbitales ne forment que des liaisons σ. Lorsque quatre atomes de phosphore se réunissent en molécule, l'angle entre les orbitales *p* se réduit de 90 jusqu'à 60°. La molécule P_4 est donc comparable à un ressort comprimé: cela expliquerait la haute réactivité du phosphore blanc.

Les molécules de phosphore blanc sont réunies en réseau cristallin par les forces de Van der Waals, bien faibles, ce qui fait que le phosphore blanc se désagrège facilement en molécules sous l'influence de divers effets (température, solvant, etc.). La même cause le rend facilement fusible, volatil et soluble dans nombre de solvants. Il fond à 44 °C en donnant un liquide incolore qui bout à 287 °C. Le phosphore blanc présente une mauvaise solubilité dans l'eau, mais il se dissout aisément dans de nombreux solvants organiques, surtout dans le sulfure de carbone.

Le phosphore blanc est très toxique: 0,15 g constitue la dose létale pour l'homme.

Il s'évapore facilement dès la température ordinaire. Ses vapeurs s'oxydent. L'énergie de ces réactions se transforme partiellement en énergie lumineuse, ce qui explique sa luminescence dans l'obscurité. Vu la basse température d'inflammation du phosphore blanc sec, son oxydation lente devient aisément combustion: autrement dit, le phosphore blanc est ce qu'on appelle pyrophorique.

Le phosphore brûlant laisse sur la peau des lésions qui guérissent très lentement. Le phosphore blanc est à manier avec une très grande prudence. On le conserve dans de l'eau. S'il est placé dans un récipient en verre, il faut mettre ce dernier dans une boîte métallique remplie de sable. On ne le coupera que sous l'eau et on n'y touchera jamais avec la main: les brucelles sont indispensables dans ce cas.

On évitera à tout prix que des morceaux de phosphore ne s'éparpillent : ils peuvent provoquer un incendie.

Le phosphore blanc est utilisé, principalement, pour fabriquer du phosphore rouge et aussi en qualité de substance incendiaire et fumigène de combat.

On obtient le *phosphore rouge* en portant le phosphore blanc à 250-300 °C sous pression et à l'abri de l'air. Le catalyseur est de l'iode en très faible quantité. Le phosphore rouge est un haut polymère de couleur cerise, non toxique. D'une oxydation beaucoup plus difficile que le phosphore blanc, il n'est pas lumineux dans l'obscurité et ne s'enflamme qu'à 260 °C.

Le phosphore rouge commercial renferme habituellement un peu de phosphore blanc qui provoque parfois l'auto-inflammation du phosphore rouge. Cette présence explique également la transformation du phosphore rouge en une masse humide lorsqu'on le conserve dans un bocal mal fermé et non paraffiné (le phosphore blanc s'oxyde en oxyde de phosphore (V), ce dernier formant avec l'humidité de l'air l'acide phosphorique sirupeux). On applique le phosphore rouge dans la fabrication d'allumettes : la surface latérale de la boîte est enduite d'un mélange comportant du phosphore rouge, du verre pilé et autres produits.

Le *phosphore noir* est préparé par traitement du phosphore blanc à 200 °C et sous une pression très élevée. Il a également une structure polymère avec un angle de 99° entre les liaisons. Son aspect et certaines propriétés physiques le font ressembler au graphite. Cette substance, grasse au toucher, conduit le courant électrique. Le phosphore noir est très inerte et ne s'enflamme qu'à 490 °C.

Le phosphore est un non-métal franc. Mais c'est le phosphore blanc qui présente les réactions les plus énergiques. Le phosphore agit le plus aisément sur l'oxygène et le chlore. Lorsque l'oxygène ou le chlore sont présents en excès, le phosphore forme des combinaisons où il est au degré +5, alors qu'il donne des combinaisons de degré +3 s'il y a un déficit en O_2 ou Cl_2 :

$$4P + 5O_2 = 2P_2O_5 \quad 4P + 3O_2 = 2P_2O_3$$

$$2P + 5Cl_2 = 2PCl_5 \quad 2P + 3Cl_2 = 2PCl_3$$

A chaud, le phosphore réagissant avec les métaux donne des phosphures :

$$3Ca + 2P = Ca_3P_2$$

Avec le soufre, le phosphore forme à chaud le sulfure de phosphore (III) ou le sulfure de phosphore (V) si le soufre est pris en excès :

$$2P + 3S = P_2S_3 \quad 2P + 5S = P_2S_5$$

Le phosphore est préparé à partir du phosphate de calcium tiré des phosphorites ou des apatites. Le coke C y sert de réducteur ; le quartz (ou le sable siliceux) SiO_2, de scorificateur. On peut repré-

senter l'obtention du phosphore par le schéma suivant :

$$\frac{\begin{array}{c} Ca_3(PO_4)_2 + 3SiO_2 = 3CaSiO_3 + P_2O_5 \\ P_2O_5 + 5C = 2P + 5CO \end{array}}{Ca_3(PO_4)_2 + 3SiO_2 + 5C = 3CaSiO_3 + 2P + 5CO}$$

L'oxyde de carbone (II) et le phosphore en phase vapeur passent par un réfrigérant où le phosphore se dépose sous forme du phosphore blanc, alors que CO est évacué. De temps en temps, on débarrasse le four de $CaSiO_3$ fondu (scorie). La scorie est utilisable dans la fabrication de briques ou de verre industriel. Tous les produits étant évacués du four électrique, le phosphore s'obtient en continu. L'alimentation en mélange initial se fait également en continu depuis une trémie à l'aide d'une vis transporteuse.

Dans la nature, on ne trouve que du phosphore combiné. L'écorce terrestre en renferme $12 \cdot 10^{-2}$ % (massiques). L'apatite $Ca_5(PO_4)_3(F, Cl)$ est le minéral phosphoré le plus répandu. Parmi les roches, ce sont les phosphorites. Le taux de P_2O_5 dans les phosphorites peut varier entre 12 et 24 % (massiques). En U.R.S.S., d'immenses gisements de phosphorites se trouvent au Kazakhstan (région d'Aktioubinsk). Il y a des gisements de phosphorites en Ukraine, sur la haute Kama (phosphorites de la Viatka), dans les monts Oural (Sterlitamak), à Egorievsk (région de Moscou). Un gisement d'apatites mélangées d'alumosilicate(néphéline) se trouve dans les Khibines (presqu'île de Kola).

Le phosphore se trouve dans les plantes, ainsi que dans l'organisme des animaux et de l'homme (os, tissus musculaires et nerveux, émail des dents).

§ 85. **Combinaisons hydrogénées du phosphore.** *L'hydrure de phosphore* PH_3 (la *phosphine*) s'obtient par l'action de l'eau sur le phosphure de calcium :

$$Ca_3P_2 + 6H_2O = 3Ca(OH)_2 + 2PH_3$$

L'acidification du milieu favorise le déplacement de cette réaction vers la formation de phosphine. On peut également préparer PH_3 en chauffant du phosphore blanc avec une solution alcaline concentrée :

$$4P + 3NaOH + 3H_2O = PH_3 + 3NaH_2PO_2$$

L'hypophosphite de sodium NaH_2PO_2 est un sel de l'acide hypophosphoreux (monobasique) :

```
          H
         /
H—O—P
        ‖\
        O  H
```

La phosphine est un gaz toxique incolore qui sent le poisson pourri. Elle s'enflamme spontanément à l'air:

$$2PH_3 + 4O_2 = P_2O_5 + 3H_2O$$

La formation de la phosphine s'accompagne souvent de celle d'une autre combinaison hydrogénée du phosphore — P_2H_4 — qui s'enflamme à l'air encore plus facilement que la phosphine. Ces propriétés des composés PH_3 et P_2H_4 sont à l'origine des feux follets qui apparaissent dans les cimetières ou les marais stagnants.

Les propriétés basiques de la phosphine sont de loin plus faibles que celles de l'ammoniac: ses solutions aqueuses (où elle a la forme PH_4OH) ne sont pas alcalines. L'interaction de la phosphine avec l'eau étant bien faible, elle s'y dissout beaucoup plus mal que l'ammoniac. Sous l'action d'acides très forts, la phosphine forme des *sels de phosphonium*:

$$PH_3 + HI = \underset{\text{iodure de prosphonium}}{PH_4I} \qquad PH_3 + HClO_4 = \underset{\text{perchlorate de phosphonium}}{PH_4ClO_4}$$

§ 86. **Combinaisons oxygénées du phosphore.** Le phosphore forme avec l'oxygène les oxydes P_2O_3 et P_2O_5. *L'oxyde de phosphore* (III) P_2O_3 résulte d'une oxydation lente du phosphore en présence d'une quantité limitée d'oxygène:

$$4P + 3O_2 = 2P_2O_3$$

Il s'agit d'une substance blanche, cristalline, très toxique. Chauffé à l'air, P_2O_3 s'oxyde en oxyde de phosphore (V). La dissolution de P_2O_3 dans l'eau fournit l'*acide phosphoreux*:

$$P_2O_3 + 3H_2O = 2H_3PO_3$$

H_3PO_3 est une substance cristalline incolore, déliquescente à l'air et bien soluble dans l'eau. Dans les réactions chimiques, il se comporte comme un acide dibasique de force moyenne:

```
          H
         /
H—O—P
        ||\
        O  O—H
```

Ses sels s'appellent *phosphites*. Cet acide est un réducteur puissant.

L'*oxyde de phosphore* (V) P_2O_5 se présente sous l'aspect de cristaux blancs hygroscopiques. Il résulte de la combustion du phosphore dans l'oxygène ou l'air en excès:

$$4P + 5O_2 = 2P_2O_5$$

On s'en sert pour l'assèchement de gaz et de liquides et, parfois, pour déshydrater des corps qui comportent de l'eau chimiquement liée. Cet oxyde donne trois acides: méta, ortho et pyrophosphorique.

En dissolvant P_2O_5 dans l'eau, on obtient d'abord l'*acide métaphosphorique* :

$$P_2O_5 + H_2O = 2HPO_3$$

puis, après un bouillissage prolongé, l'*acide orthophosphorique* :

$$P_2O_5 + 3H_2O = 2H_3PO_4$$

Un calcinage ménagé de l'acide orthophosphorique donne de l'*acide pyrophosphorique* :

$$2H_3PO_4 = H_4P_2O_7 + H_2O$$

Tous les trois acides sont représentables en tant que des combinaisons de la molécule P_2O_5 avec un nombre variable de molécules d'eau.

C'est l'acide orthophosphorique (ou l'acide phosphorique tout court) qui est utilisé le plus. Il n'est pas toxique, ce qui permet de l'employer dans l'industrie alimentaire pour la fabrication de sirops.

Etant tribasique, l'acide phosphorique forme des sels neutres et acides (*phosphates* et *hydrophosphates*) : phosphate de sodium Na_3PO_4, hydrophosphate de sodium Na_2HPO_4 et dihydrophosphate de sodium NaH_2PO_4. Ces phosphates diffèrent les uns des autres par leur solubilité dans l'eau : les sels monométalliques y sont solubles, les dimétalliques le sont moins et les sels trimétalliques sont, dans la plupart des cas, insolubles dans l'eau. Les sels de l'acide phosphorique trouvent une large application dans l'agriculture en qualité d'engrais, tel le *superphosphate*. Ce mélange de sels calciques est obtenu par traitement des phosphorites ou des apatites à l'aide d'une quantité appropriée d'acide sulfurique technique :

$$Ca_3(PO_4)_2 + 2H_2SO_4 = Ca(H_2PO_4)_2 + 2CaSO_4$$

C'est le dihydrophosphate de calcium, soluble dans l'eau et bien assimilé par les plantes, qui constitue la fraction active du superphosphate. Le sulfate de calcium est du poids mort. Il est donc plus rentable de produire du superphosphate concentré (double). On le fait en préparant d'abord de l'acide phosphorique technique :

$$Ca_3(PO_4)_2 + 3H_2SO_4 = 3CaSO_4\downarrow + 2H_3PO_4$$

et puis l'engrais :

$$Ca_3(PO_4)_2 + 4H_3PO_4 = 3Ca(H_2PO_4)_2$$

A la différence du superphosphate ordinaire, le superphosphate concentré ne renferme pratiquement aucun poids mort.

Un autre bon engrais phosphaté pour les sols acides est obtenu en neutralisant l'acide phosphorique par la chaux éteinte :

$$H_3PO_4 + Ca(OH)_2 = CaHPO_4 + 2H_2O$$

L'*hydrophosphate de calcium* $CaHPO_4$, insoluble dans l'eau, se dissout dans les acides du sol.

Les *phosphates moulus* (phosphorites ou apatites concentrées) et *la farine d'os* [os d'animaux calcinés et broyés qui contiennent du phosphate tricalcique $Ca_3(PO_4)_2$] sont des engrais phosphatés bon marché pour les sols acides.

§ 87. **Production des engrais minéraux.** L'emploi généralisé des produits chimiques dans l'agriculture soviétique est un des aspects de la révolution scientifique et technique en cours. Un facteur important du développement de la production agricole consiste à améliorer à bon escient la fertilité des sols.

L'utilisation rationnelle des engrais n'est possible que si l'on tient compte du chimisme du sol et des particularités physiologiques des plantes. L'étude des rapports qui unissent les plantes, le sol et la fertilisation est la tâche principale de la chimie agricole. Le fondateur de cette science dans notre pays, l'académicien D. Prianichnikov, écrivait: « Non seulement le sol exerce une influence multiforme sur la plante, cette dernière influe à son tour sur le sol (accumulation des matiè res organiques, enrichissement en azote, etc.). De même, l'engrais qui produit son effet sur la plante, subit en retour l'effet de celle-là (ainsi, la phosphorite est décomposée par les sécrétions acides des racines du lupin). Même chose en ce qui concerne l'influence des engrais sur le sol: tout en modifiant la constitution chimique du sol, ils subissent des transformations dues à l'effet du sol (décomposition des carbonates et des phosphates.) »

Depuis 1964, un service agrochimique d'Etat fonctionne en U.R.S.S.: il met au point des recommandations scientifiques qui concernent la distribution et l'utilisation efficace des engrais minéraux et des autres produits chimiques.

Tout le territoire de l'U.R.S.S. est partagé entre les laboratoires agrochimiques zonaux qui assurent un contrôle agrochimique régulier (tous les 3 à 5 ans) de toutes les terres exploitées par les kolkhozes et les sovkhozes. Les pédologues prélèvent des échantillons de sols, les analysent dans les laboratoires et établissent des cartogrammes agrochimiques où figurent les principaux éléments nutritifs des sols. Ces cartogrammes sont remis aux agronomes des entreprises agricoles. En partant de ces cartogrammes, les spécialistes des laboratoires zonaux recommandent d'appliquer tels ou tels engrais suivant le terrain et la culture. Ces recommandations subissent une vérification expérimentale préalable, destinée à contrôler leur effet sur le rendement et la qualité des cultures agricoles. A cette fin, les spécialistes des laboratoires de chimie agricole pratiquent des expériences au champ, en faisant varier les doses des engrais introduits.

L'utilisation des engrais chimiques suivant les conseils soigneusement élaborés des laboratoires de chimie agricole parallèlement à une technique culturelle avancée assure une très bonne efficacité de la fertilisation.

Le plan pour le onzième quinquennat prévoit que la production des engrais minéraux atteindra vers 1985 150 à 155 millions de tonnes en unités conventionnelles (36 à 37 millions de tonnes de matières actives) et que les engrais potassiques ne seront livrés qu'en granules ou en gros cristaux.

On sait qu'une grande partie de l'azote, du phosphore et du potassium (éléments nutritifs majeurs) est évacuée du sol au moment de la récolte. Il devient donc nécessaire d'enfouir dans le sol des engrais minéraux afin de compléter ses réserves en substances nutritives. On juge de la valeur fertilisante des engrais minéraux d'après leur teneur en N, P_2O_5, K_2O, CaO, etc.

La composition de ces engrais peut être très variable. Il est possible de dégager, d'une manière conventionnelle, deux groupes d'engrais: simples et complets (complexes). Les *engrais simples* ne renferment qu'un seul élément fertilisant: azote, potassium ou phosphore. Les *engrais complets* en renferment plusieurs suivant les besoins de telle ou telle culture et les données naturelles (sol, climat...). On classe les engrais simples d'après leur composition chimique en *azotés*, *phosphatés* et *potassiques* (v. *Tableau 22*).

Nous donnons ci-après la composition de quelques engrais complets (% massiques):

	N	P_2O_5	K_2
Ammophos (dihydrophosphate d'ammonium) $NH_4H_2PO_4$	10-12	58	
Diammophos (hydrophosphate d'ammonium) $(NH_4)_2HPO_4$	21	53	
Salpêtre de potasse (nitrate de potassium) KNO_3	13,5		46,5
Nitrophoska (engrais ternaire)	12	12	12

Les engrais azotés sont fabriqués à partir d'ammoniac, d'acide nitrique et de nitrates. Ainsi, l'ammonitrate se prépare par neutralisation de l'acide nitrique à 50-60 % par le gaz ammoniac:

$$HNO_3 + NH_3 = NH_4NO_3 + 149.5 \text{ kJ}$$

le salpêtre de chaux et d'ammonium s'obtient en mélangeant de l'ammonitrate fondu (94-95 %) avec du calcaire finement broyé:

$$2NH_4NO_3 + CaCO_3 = (NH_4)_2CO_3 + Ca(NO_3)_2$$

les ammoniacates sont fabriqués en dissolvant du salpêtre d'ammonium et du salpêtre de chaux dans de l'ammoniac liquéfié.

Ce sont les phosphorites et les apatites qu'on utilise comme matière première de la fabrication d'engrais phosphatés. Le constituant principal de ces minéraux est le phosphate de calcium $Ca_3(PO_4)_2$. Au cours de leur traitement chimique, le phosphate tricalcique, pratiquement insoluble dans l'eau, se transforme en phosphates dicalcique (hydrophosphate de calcium) $CaHPO_4$ et monocalcique (dihydrophosphate de calcium) $Ca(H_2PO_4)_2$, facilement assimilables par les plantes.

En fabriquant les engrais potassiques, on a recours aux minéraux naturels: kaïnite, carnallite et sylvinite. Ainsi, la sylvinite est traitée à l'eau chaude pour séparer KCl de NaCl. La solubilité du chlorure de potassium est beaucoup plus élevée à 100 qu'à 0 °C, alors que pour le chlorure de sodium elle reste pratiquement invariable dans cet intervalle de températures.

L'ammophos est produit en saturant l'acide phosphorique en ammoniac dans les proportions équimoléculaires:

$$NH_3 + H_3PO_4 \rightarrow NH_4H_2PO_4$$

Tableau 22

Engrais commerciaux et leur composition

Dénomination	Composition chimique	Teneur en élément fertilisant, %
Engrais azotés (élément fertilisant : N)		
Ammonitrate (nitrate d'ammonium)	NH_4NO_3	35
Salpêtre de chaux et d'ammonium	$CaCO_3 + NH_4NO_3$	15,6
Sulfate-nitrate d'ammonium (sulfonitrate)	NH_4NO_3 et $(NH_4)_2SO_4$	85,5 à 26,5
Sulfate d'ammonium	$(NH_4)_2SO_4$	20,5 à 21
Chlorure d'ammonium	NH_4Cl	26,5
Carbonate acide d'ammonium	NH_4HCO_3	17,7
Ammoniac liquide	NH_3	82,3
Salpêtre du Chili (nitrate de sodium)	$NaNO_3$	16,5
Salpêtre de chaux (nitrate de calcium)	$Ca(NO_3)_2$	17
Urée (carbamide)	$CO(NH_2)_2$	46,6
Cyanamide calcique	$CaCN_2$	35
Carbamidoforme	$CO(NH_2)_2 + CH_2O$	31
Eau ammoniacale	$NH_3 + H_2O$	16 à 20
Ammoniacate	$NH_4NO_3 + NH_3$ $CO(NH_2)_2 + NH_3$ $Ca(NO_3)_2 + NH_3$	45
Engrais phosphatés (élément fertilisant : P_2O_5)		
Superphosphate pulvérulent	$Ca(H_2PO_4)_2$	14 à 19
Superphosphate granulé	$Ca(H_2PO_4)_2$	19,5 à 22
Superphosphate concentré	$Ca(H_2PO_4)_2$	45 à 48
Phosphate dicalcique précipité	$CaHPO_4 \cdot 2H_2O$	25 à 35
Phosphates moulus	$Ca_3(PO_4)_2$	22 à 30
Engrais potassiques (élément fertilisant : K_2O)		
Chlorure de potassium	KCl	63,2
Sylvinite	$KCl \cdot NaCl$	12 à 15
Carnallite	$KCl \cdot MgCl_2 \cdot 6H_2O$	12 à 13
Kaïnite	$KCl \cdot MgSO_4 \cdot 3H_2O$	8 à 12
Sulfate de potassium	K_2SO_4	49 à 52
Potasse	K_2CO_3	58

Si l'ammoniac est pris en excès, on obtient le diammophos :

$$2NH_3 + H_3PO_4 \rightarrow (NH_4)_2HPO_4$$

La grande diversité des engrais minéraux produits permet leur utilisation efficace en conformité avec la constitution du sol et la culture pratiquée.

ARSENIC, ANTIMOINE, BISMUTH

§ 88. Généralités. Etat naturel de As, Sb et Bi. Bien que la configuration électronique des atomes d'arsenic, d'antimoine et de bismuth soit analogue à celle des atomes d'azote et de phosphore (v. *Tableau 20*), certaines de leurs propriétés sont bien dissemblables. Conformément aux données du *Tableau 20*, l'énergie d'ionisation des atomes diminue lorsque leur taille augmente. En d'autres termes, les électrons du niveau énergétique périphérique sont de moins en moins bien attachés au noyau, d'où l'affaiblissement du caractère non métallique et le renforcement du caractère métallique dans la série N-P-As-Sb-Bi.

As, Sb et Bi ont pour degrés d'oxydation caractéristiques —3, +3 et +5, le bismuth étant de préférence, dans ses combinaisons, au degré +3.

Les proportions de ces trois éléments sont bien faibles dans l'écorce terrestre. On les y rencontre le plus souvent sous forme de sulfures: arsénopyrite FeAsS, auripigment As_2S_3, réalgar AsS, stibine Sb_2S_3, bismuthine Bi_2S_3. Pour obtenir l'arsenic, l'antimoine et le bismuth à l'état libre, on soumet leurs combinaisons sulfurées à une calcination à l'air en réduisant ensuite les oxydes formés par le carbone:

$$2Sb_2S_3 + 9O_2 = 2Sb_2O_3 + 6SO_2 \qquad Sb_2O_3 + 3C = 2Sb + 3CO$$

§ 89. Arsenic et ses combinaisons. On connaît trois variétés de l'arsenic: gris ou métallique (densité: 5700 kg/m³), noir (4700 kg/m³) et jaune (2080 kg/m³). C'est l'*arsenic gris* — substance cristalline à éclat métallique — qui est le plus stable aux conditions ordinaires. Il conduit la chaleur et l'électricité. Chauffé à l'abri de l'air à 610 °C, l'arsenic gris se volatilise.

Au-dessous de 800 °C, la densité des vapeurs d'arsenic répond à la formule moléculaire As_4 et au-dessus de 1700 °C, à la formule As_2. Tant que le niveau de 2000 °C n'est pas dépassé, les vapeurs d'arsenic demeurent un mélange équilibré formé de molécules As_4, As_2 et As. Au-delà, seules les molécules monoatomiques subsistent.

L'*arsenic jaune* possède un réseau cristallin moléculaire dont les nœuds sont occupés par les molécules As_4. L'arsenic jaune s'oxyde facilement à l'air (à l'exemple du phosphore). La sublimation de l'arsenic gris dans un courant d'hydrogène donne de l'*arsenic noir* amorphe: ce dernier ne s'oxyde pas à l'air, mais se transforme en arsenic gris à 285 °C. Ordinairement, l'arsenic est tiré de l'arsénopyrite FeAsS, calcinée en vase clos:

$$4FeAsS = 4FeS + As_4$$

L'arsenic ainsi obtenu est sublimé et ramassé dans les récepteurs appropriés.

A température normale, l'arsenic gris est relativement stable à l'air (ne s'oxyde, bien légèrement, qu'à la surface), alors qu'à température élevée, il brûle en donnant As_2O_3. Dans un vase rempli de chlore, l'arsenic s'enflamme pour former $AsCl_3$. Il agit sur plusieurs métaux et non-métaux. Avec les métaux il forme des *arséniures*:

$$3Mg + 2As = Mg_3As_2$$

La décomposition des arséniures par les acides conduit à l'*arsine* (*hydrogène arsénié*):

$$Mg_3As_2 + 6HCl = 3MgCl_2 + 2AsH_3$$

L'arsine se prépare, également, par une autre réaction

$$As_2O_3 + 6Zn + 12HCl = 6ZnCl_2 + 2AsH_3 + 3H_2O$$

L'arsine, gaz incolore sentant l'ail, est un poison très fort. Porté à 230 °C, il se décompose en ses éléments. Contrairement à l'ammoniac, l'arsine n'agit ni sur l'eau ni sur les acides.

Les combinaisons oxygénées de l'arsenic sont représentées par deux oxydes: As_2O_3 et As_2O_5. L'*oxyde d'arsenic* (III) résulte de la combustion de l'arsenic ou de la calcination des minerais arsénifères. C'est une substance cristalline, blanche, sublimable à chaud, très toxique. As_2O_3, peu soluble dans l'eau, agit sur cette dernière en formant l'*acide arsénieux*:

$$As_2O_3 + 3H_2O = 2H_3AsO_3$$

Il s'agit d'un acide faible, inexistant à l'état libre. Lorsqu'il est dissous dans l'eau, on observe un équilibre mobile entre les acides ortho et métaarsénieux:

$$H_3AsO_3 \rightleftarrows H_2O + HAsO_2$$

Les sels de l'acide arsénieux (*arsénites*) se forment par interaction d'As_2O_3 avec les alcalis:

$$As_2O_3 + 6NaOH = 2Na_3AsO_3 + 3H_2O$$

Les arsénites s'hydrolysent en solution aqueuse.

Le caractère amphotère de l'oxyde d'arsenic (III) se manifeste dans son interaction avec l'acide chlorhydrique concentré:

$$As_2O_3 + 6HCl = 2AsCl_3 + 3H_2O$$

Cependant, son caractère acide est plus marqué que le caractère basique. Les combinaisons de l'arsenic au degré +3 sont des réducteurs qui s'oxydent en donnant des combinaisons où l'arsenic passe au degré +5. Ainsi, pour obtenir l'acide arsénique H_3AsO_4, on oxyde As_2O_3 par l'acide nitrique concentré:

$$3As_2O_3 + 4HNO_3 + 7H_2O = 6H_3AsO_4 + 4NO$$

L'acide arsénique est blanc, cristallin, hygroscopique. C'est un acide faible ($K_1 = 5{,}62 \cdot 10^{-2}$), bien soluble dans l'eau. Il forme des

19—01151

sels (*arséniates*) à propriétés voisines de celles des phosphates correspondants. Contrairement à l'acide orthophosphorique, l'acide *orthoarsénique* H_3AsO_4 est un oxydant qui oxyde SO_2 en SO_3 et I^- en I_2. Outre l'acide orthoarsénique, on connaît les acides *métaarsénique* $HAsO_3$ et *diarsénique* $H_4As_2O_7$.

Les combinaisons sulfurées As_2S_3 et As_2S_5, très caractéristiques de l'arsenic, sont préparées en soumettant les sulfures alcalins à l'action d'arsénites ou d'arséniates:

$$2Na_3AsO_3 + 3Na_2S + 6H_2O = As_2S_3 + 12NaOH$$
$$2Na_3AsO_4 + 5Na_2S + 8H_2O = As_2S_5 + 16NaOH$$

Les *sulfures d'arsenic*, insolubles dans l'acide sulfurique concentré, peuvent se dissoudre dans l'acide nitrique concentré:

$$3As_2S_5 + 40HNO_3 + 4H_2O = 6H_3AsO_4 + 15H_2SO_4 + 40NO$$

La réaction des arsenics sulfurés sur les sulfures alcalins ou sur le sulfure d'ammonium produit les *thiosels* correspondants:

$$As_2S_3 + 3(NH_4)_2S = \underset{\text{thioarsénite d'ammonium}}{2(NH_4)_3AsS_3}$$

$$As_2S_5 + 3(NH_4)_2S = \underset{\text{thioarséniate d'ammonium}}{2(NH_4)_3AsS_4}$$

Les sels des acides thioarsénieux et thioarsénique sont stables, alors que ces acides mêmes ne le sont nullement: ils se décomposent étant dissous dans l'eau:

$$2H_3AsS_3 = As_2S_3 + 3H_2S$$
$$2H_3AsS_4 = As_2S_5 + 3H_2S$$

Voilà pourquoi, lorsqu'on acidifie une solution de thiosel, on voit précipiter le sulfure correspondant:

$$2(NH_4)_3AsS_3 + 6HCl = As_2S_3\downarrow + 6NH_4Cl + 3H_2S$$

On introduit de faibles quantités d'arsenic dans les alliages de métaux non ferreux pour les rendre plus durs et plus résistants à la corrosion. Mais les combinaisons de l'arsenic utilisées en médecine et en agriculture, présentent un intérêt beaucoup plus considérable. Malgré la toxicité de l'arsenic et de tous ses composés, de très faibles doses de ces substances produisent un effet bénéfique sur les organismes vivants. Appliqués à faible dose, les arséniates et les arsénites améliorent l'appétit et l'assimilation des substances azotées et phosphorées, exercent une action tonifiante sur l'organisme en général et particulièrement sur le système nerveux. Nombreux sont les médicaments qui renferment de l'arsenic (novarsénol, salvarsan). Les arséniates et les arsénites servent également à protéger les cultu-

res contre les parasites (insecticides), les maladies (fongicides) et les mauvaises herbes (herbicides ou désherbants). Dans ce cas, on utilise, notamment: hydroarsénite de sodium Na_2HAsO_3, hydroarsénite de calcium $CaHAsO_3$, arséniate de sodium $Na_3AsO_4 \cdot 2H_2O$, hydroarséniate de calcium $CaHAsO_4$. Certains composés arséniés sont utilisables en qualité de substances toxiques de combat.

§ 90. **Antimoine, bismuth et leurs composés.** L'antimoine est un métal blanc, cassant, de densité 6680 kg/m³. Le bismuth, métal un peu rougeâtre, est également cassant; il a un bas point de fusion (271 °C). L'antimoine se combine aisément au chlore pour former deux *chlorures* $SbCl_3$ et $SbCl_5$, tout en dégageant une grande quantité de chaleur. Le bismuth pulvérulent s'enflamme en réagissant sur le chlore. De même que l'arsine (hydrogène arsénié), la *stibine* (*hydrogène antimonié*) peut résulter de la réduction de composés antimonieux par l'hydrogène atomique:

$$Sb_2O_3 + 6Zn + 6H_2SO_4 = 2SbH_3 + 3H_2O + 6ZnSO_4$$

La stibine, moins stable que l'arsine, se décompose dès la température ordinaire. La *bismuthine* BiH_3 est encore moins stable. Cette dernière est préparée par action de l'acide chlorhydrique sur l'alliage bismuth-magnésium. A l'air, à température normale, l'antimoine et le bismuth ne subissent aucune transformation. A chaud, l'antimoine brûle en donnant l'*oxyde d'antimoine* (III) Sb_2O_3, un corps solide de couleur blanche. Le bismuth ne s'oxyde en *oxyde de bismuth* (III) Bi_2O_3, jaune, qu'à très haute température.

Sb_2O_3 a un caractère amphotère: il agit sur des acides comme sur des bases:

$$Sb_2O_3 + 6HCl = 2SbCl_3 + 3H_2O$$

$$Sb_2O_3 + 2KOH = 2KSbO_2 + H_2O$$

Les sels de l'*acide métaantimonieux* $HSbO_2$, ainsi que les sels issus de la base faible $Sb(OH)_3$ (ils renferment le cation Sb^{3+}), sont hydrolysés en présence d'eau:

$$NaSbO_2 + H_2O \rightleftarrows NaOH + HSbO_2 \xrightleftharpoons{H_2O} NaOH + Sb(OH)_3$$

$$SbCl_3 + 2H_2O \rightleftarrows Sb(OH)_2Cl + 2HCl$$

Le *chlorure d'antimonyle* $Sb(OH)_2Cl$ est une combinaison instable:

$$Sb(OH)_2Cl = Sb\begin{matrix} \diagup\!\!\!\diagup O \\ \diagdown Cl \end{matrix} + H_2O$$

$NaSbO_2$ étant beaucoup plus hydrolysable que $SbCl_3$, le caractère basique de Sb_2O_3 est plus marqué que le caractère acide.

Bi_2O_3 n'agit que sur les acides. C'est donc un oxyde purement basique:

$$Bi_2O_3 + 6HNO_3 = 2Bi(NO_3)_3 + 3H_2O$$

Les oxydes Sb_2O_3 et Bi_2O_3 ne se dissolvent pas dans l'eau. Les *hydroxydes* correspondants $Sb(OH)_3$ et $Bi(OH)_3$, corps solides blancs, également insolubles dans l'eau, sont préparés en faisant agir des solutions de sels d'antimoine et de bismuth sur des alcalis:

$$SbCl_3 + 3NaOH = 3NaCl + Sb(OH)_3\downarrow$$
$$Bi(NO_3)_3 + 3NaOH = 3NaNO_3 + Bi(OH)_3\downarrow$$

L'hydroxyde de bismuth (III) est une base très faible. Les sels de bismuth (III) sont donc facilement hydrolysés donnant des sels basiques peu solubles dans l'eau:

$$Bi(NO_3)_3 + H_2O \rightleftharpoons Bi(OH)(NO_3)_2 + HNO_3$$

On connaît l'*oxyde d'antimoine* (V) Sb_2O_5, un solide jaune, presque insoluble dans l'eau, ainsi que l'*oxyde de bismuth* (V) Bi_2O_3, d'un brun rougeâtre. A l'oxyde d'antimoine (V) correspondent les *acides métaantimonique* $HSbO_3$, *orthoantimonique* H_3SbO_4 et *diantimonique* $H_4Sb_2O_7$. Deux *acides bismuthiques* extrêmement instables ($HBiO_3$ et H_3BiO_4) correspondent à l'oxyde de bismuth (V). Les sels de ces acides (*bismuthates*) se préparent par l'action d'oxydants forts (Cl_2, NaClO) sur l'hydroxyde ou l'oxyde de bismuth (III) en milieu alcalin. Les bismuthates sont des oxydants très forts: ainsi, en milieu acide, ils oxydent Mn^{2+} en MnO_4^-:

$$10KBiO_3 + 14H_2SO_4 + 4MnSO_4 =$$
$$= 3K_2SO_4 + 5Bi_2(SO_4)_3 + 4KMnO_4 + 14H_2O$$

Les *sulfures d'antimoine* Sb_2S_3 et Sb_2S_5 ressemblent, par leur comportement, aux combinaisons arséniées correspondantes. L'antimoine donne également des *thiosels*: Na_3SbS_3, Na_3SbS_4, etc. Les acides *thioantimonieux* (*sulfoantimonieux*) et *thioantimonique* (*sulfoantimonique*), instables, se décomposent en sulfures correspondants et sulfure d'hydrogène.

Le bismuth ne forme qu'un seul sulfure, Bi_2S_3.

Il est donc possible de séparer les sulfures d'arsenic et d'antimoine du sulfure de bismuth en dissolvant les deux premiers dans les sulfures alcalins ou dans le sulfure d'ammonium.

On additionne d'antimoine certains alliages pour les rendre plus durs. Les alliages où l'antimoine voisine avec l'étain, le plomb et le cuivre (on y ajoute parfois du zinc et du bismuth), servent à confectionner les coussinets. Les alliages qui contiennent 6 à 22 % (massiques) d'antimoine s'appellent *régules* ou *babbits* (ou, encore, *métal blanc*). Ces alliages qui se caractérisent par une dureté suffisante, une bonne résistance à l'usure et une incorrodabilité élevée,

sont utilisés dans la construction de machines-outils, ainsi que dans le transport ferroviaire et automobile. L'alliage de composition (% massiques) Pb(82)-Sn(3)-Sb(1,5) remplit parfaitement les moules lors de la confection de caractères d'imprimerie (il se dilate en se solidifiant). L'antimoine est également ajouté au plomb dont on fait les balles, ainsi qu'au plomb utilisé pour la fabrication de gaines de câbles télégraphiques, téléphoniques et électriques ou de plaques d'accumulateur.

Les combinaisons antimoniées d'intérêt pratique sont:

le *sulfure d'antimoine* (III) Sb_2S_3: fabrication d'allumettes et feux d'artifice;

le *sulfure d'antimoine* (V) Sb_2S_5: vulcanisation du caoutchouc (le caoutchouc vulcanisé à Sb_2S_5, de couleur rouge, est très élastique);

l'*oxyde d'antimoine* (III) Sb_2O_3: fabrication de peintures et de tissus ignifuges.

Le bismuth sert, principalement, à obtenir des alliages à basse température de fusion. Plusieurs alliages du bismuth deviennent, à basses températures, des supraconducteurs.

Parmi les combinaisons du bismuth, c'est l'*oxyde de bismuth* Bi_2O_3 qui est le plus utilisé:

préparation de médicaments utilisés dans les maladies gastro-intestinales;

comme catalyseur dans la fabrication de polymères;

comme fondant dans la fabrication d'émaux, de porcelaine et de verre (il facilite la fusion du mélange de substances de départ).

Les sels de bismuth ont des applications diverses: fabrication de rouge à lèvres nacré, de peinture de signalisation routière, et ainsi de suite.

CHAPITRE XI

CARBONE, SILICIUM, BORE

§ 91. Généralités. Le carbone et le silicium se trouvent dans le sous-groupe principal du groupe IV. Leurs atomes possèdent, sur la couche électronique externe, des électrons $2s$ et $2p$ aptes à former les liaisons chimiques (*Tableau 23*).

Tableau 23

Quelques propriétés des atomes de carbone, de silicium et de bore

Elément	Numéro atomique	Configuration des deux dernières couches électroniques (état fondamental)	Rayon atomique, nm	Premier potentiel d'ionisation, kJ/mol	Electronégativité relative (d'après Pauling)
C	6	$1s^22s^22p^2$	0,0914	1088	2,5
Si	14	$2s^22p^63s^23p^2$	0,132	787	1,8
B	5	$1s^22s^22p^1$	0,098	799	2,0

Suivant les conditions et la nature du partenaire, les liaisons sont formées soit uniquement par les électrons p, soit simultanément par les électrons p et s. Le carbone et le silicium n'engendrent pas d'ions négatifs, suite à la faible affinité électronique de leurs atomes. Ils ne forment pas non plus d'ions positifs, vu leur énergie d'ionisation élevée. Le carbone et le silicium présentent la particularité de se combiner à plusieurs éléments selon le mécanisme covalent.

Le troisième élément considéré dans ce chapitre, le bore, appartient au sous-groupe principal du groupe III. Sa configuration électronique diffère de celles du carbone et du silicium, mais il présente une analogie plus grande avec le silicium qu'avec l'aluminium.

CARBONE

§ 92. Carbone à l'état naturel. Le carbone est relativement peu abondant dans l'écorce terrestre: ses atomes ne constituent que 0,14 % du nombre total d'atomes de l'écorce, soit 0,35 % (massiques).

Mais son importance est immense, vu le rôle exceptionnel que le carbone joue dans la nature vivante. Les combinaisons carbonées servent de base aux organismes végétaux et animaux. Le carbone entre dans la composition de la *houille*, du *pétrole*, du *gaz naturel* et de plusieurs minéraux de formule générale $MeCO_3$ (Me étant un métal divalent), dont la *dolomite* $CaCO_3 \cdot MgCO_3$, la *magnésite* $MgCO_3$, la *sidérite* $FeCO_3$, la *malachite* $(CuOH)_2CO_3$. Sous forme de $CaCO_3$, le carbone est présent dans les roches telles que la *craie*, le marbre, le calcaire ainsi que dans les *hydrogénocarbonates de calcium* $Ca(HCO_3)_2$ et *de magnésium* $Mg(HCO_3)_2$ que l'on trouve à l'état dissous dans de nombreuses eaux naturelles. L'*oxyde de carbone* (IV) (*gaz carbonique*) est un constituant de l'air.

Il n'existe sur la Terre aucun autre élément qui pourrait former un nombre aussi énorme de combinaisons (plus de trois millions) : cela s'explique par l'aptitude du carbone à former des chaînes homologues linéaires, ramifiées et cycliques. L'étude des nombreuses combinaisons du carbone incombe à la chimie organique.

Le carbone naturel existe, à l'état libre, sous forme de deux variétés allotropiques : le graphite et le diamant.

Le charbon de bois et le coke, qui ont une structure amorphe, ne peuvent être considérés en tant que des variétés allotropiques du carbone, car ce sont des composés organiques complexes (bien que constitués, principalement, de carbone).

Le *diamant*, de densité 3500 kg/m^3, est le plus dur des minéraux naturels. Il réfracte et diffuse fortement les rayons lumineux, ne conduit pas l'électricité et conduit mal la chaleur. Difficilement fusible, il s'évapore sensiblement à la température du blanc. Il résiste à l'action des acides et des alcalis. La taille des diamants naturels peut varier entre des grains microscopiques et des cristaux bien gros d'une masse atteignant des centaines et des milliers de carats (1 carat = 0,2 g). Les gros cristaux pesant plus de 100 carats sont bien rares. La masse des diamants extraits est généralement comprise entre 0,1 et 1 carat.

Le plus gros diamant du monde, d'une masse de 3106 carats [(620 g)] fut trouvé en 1905 en Afrique du Sud. On en fit 105 brillants. Précédemment (en 1893), on y avait trouvé un diamant de 971,5 carats et plus tard (1936), un autre qui pesait 726 carats. On en a fait également des brillants de tailles diverses.

La couleur et la limpidité des diamants sont variables. A côté des diamants incolores, il en existe qui sont presque noirs (ainsi que blancs, bleus, verts, jaunâtres, bruns, rougeâtres, gris foncé). Suivant la qualité des cristaux (taille, forme, couleur, nombre et nature des défauts) et leur destination on distingue les *diamants de joaillerie* et les *diamants industriels*.

Les premiers sont des diamants naturels de forme parfaite, d'une belle eau, sans fissures, corps étrangers ou autres défauts. Ils sont taillés à facettes (à l'aide d'une poudre de diamant) afin de leur donner une forme qui révèle au mieux les propriétés optiques du diamant: indice de réfraction élevé et une forte diffusion de la lumière. Les diamants se taillent, de préférence, en brillant *. Tous les autres diamants extraits, quelle que soit leur taille ou qualité, sont industriels.

En Russie, les premiers diamants furent découverts en 1829 dans l'Oural moyen. Sous le régime soviétique, d'autres gisements ont été trouvés, y compris des placers diamantifères à pierres de bonne qualité.

Aujourd'hui, de plus en plus souvent, l'industrie fait appel aux outils à diamants synthétiques ou naturels: meules et affiloirs, outils coupants et fraises à pastilles diamantées, ustensiles de forage (trépan à diamant, couronne diamantée pour forer les roches dures). L'utilisation des différents outils à diamants permet à l'industrie de réduire le coût de la production (outils plus résistants, meilleur traitement, produits finis plus fiables et durables, meilleure productivité du travail). De plus, on utilise des pâtes à diamants, surtout pour roder des pièces et des surfaces (affûtage précis des outils de tour en acier dur). La production de diamants naturels ne peut satisfaire, depuis longtemps déjà, la demande toujours croissante de l'industrie. Actuellement on utilise, à côté des diamants naturels, des diamants artificiels.

En U.R.S.S., les premiers diamants synthétiques ont été obtenus à l'Institut de la physique des hautes pressions sous la direction de l'académicien Vérechtchaguine.

La transformation du graphite (abondant dans la nature) en diamant exige une pression très élevée (1000 MPa) et une température supérieure à 2500 °C, ainsi que l'emploi de certains métaux (tels que le fer ou le nickel et leurs alliages) qui favorisent la destruction ou la déformation du réseau cristallin du graphite ou bien réduisent l'énergie nécessaire pour réarranger ce réseau.

Les dimensions et la pureté des cristaux sont fonction des conditions de la synthèse (leur taille maximale est de 4 mm).

Depuis 1965, l'industrie soviétique produit des diamants industriels de synthèse de résistance ordinaire, élevée et très élevée.

Le *graphite* diffère nettement du diamant par ses propriétés physiques. C'est une masse gris-noir, grasse au toucher, de densité 2200 kg/m³. A la différence du diamant, le graphite est très mou: il laisse des traces noires sur le papier. On peut l'égratigner par un coup d'ongle. Le graphite conduit bien la chaleur et le courant électrique, il est opaque comme un métal: sa surface réfléchit la lumière. L'Union Soviétique possède de puissants gisements de graphite dans l'Altaï, en Sibérie et en Ukraine.

La diversité des propriétés du graphite le rend utilisable dans plusieurs domaines industriels. Ainsi, grâce à son inertie chimique et à sa conductivité électrique, le graphite est une bonne électrode. L'aptitude à la trituration (séparation de menues écailles) permet d'utiliser le graphite dans la fabrication de crayons et de matières lubrifiantes. Vu son point de fusion élevé (le graphite ne s'évapore pas même au blanc), on l'emploie mélangé à de l'argile pour confectionner des creusets servant à fondre les métaux.

* Mais aussi en rose, en poire, en navette ou en forme rectangulaire (taille émeraude). (*N.d.T.*)

L'industrie consomme, en plus du graphite naturel, d'importantes quantités de graphite artificiel que l'on apprécie plus hautement que le graphite naturel en raison de sa pureté et de sa masse réduite. C'est, en particulier, un ralentisseur efficace de neutrons rapides (v. p. 385). On prépare le graphite artificiel en calcinant un mélange de sable et d'anthracite (ou de coke) divisé dans un four électrique spécial.

C'est la structure de leurs cristaux qui conditionne les propriétés si différentes du diamant et du graphite. L'étude aux rayons X a permis d'établir l'arrangement des atomes de carbone dans les cristaux de ces substances. Il s'est avéré que tous les carbones du diamant se trouvent à une même distance (0,1545 nm) les uns des autres (v. fig, 1, *a*, p. 16). Chaque atome occupe le centre d'un tétraèdre régulier, étant directement lié par des liaisons covalentes (hybridation sp^3) à quatre carbones voisins qui forment les sommets de ce tétraèdre. Cette structure du diamant où n'interviennent que des liaisons σ covalentes de grande résistance, est responsable de sa dureté exceptionnelle, ainsi que de l'absence d'électrons libres, c'est-à-dire de la conductivité électronique.

La structure du graphite est tout à fait autre (v. fig. 1, *b*). Les cristaux de graphite sont composés d'atomes de carbone, mais les forces de cohésion entre ces derniers ne sont pas partout les mêmes. Les carbones se trouvant dans un même plan sont unis par des liaisons covalentes solides de façon à former des hexagones réguliers ayant des côtés communs. Ces hexagones sont nombreux dans chaque plan. La distance séparant les plans voisins du cristal de graphite (0,34 nm) est supérieure de 2,5 fois à celle qui sépare les carbones voisins appartenant à un même plan (0,1415 nm); voilà pourquoi les carbones situés dans le même plan sont liés entre eux beaucoup plus solidement que ceux qui se trouvent dans deux plans différents. Un effort bien faible suffit pour diviser un cristal de graphite en écailles séparées, alors que la destruction d'une liaison unissant les carbones qui appartiennent au même plan s'avère beaucoup plus difficile. Cela explique la stabilité chimique élevée du graphite: il résiste même aux alcalis et aux acides chauds, à l'exception de l'acide nitrique fumant. Le graphite est thermostable. Il commence à se sublimer à 3700 °C. Il est possible de le faire fondre dès 3800-3900 °C sous une pression de 10,5 MPa. Vu la haute stabilité thermique du graphite, on l'utilise comme lubrifiant dans les machines qui fonctionnent à température élevée.

Tout carbone du réseau cristallin du graphite n'est lié qu'à trois atomes voisins. Cette liaison est assurée par trois électrons placés sur des orbitales hybrides sp^2. Le quatrième électron de chaque atome de carbone n'est pas localisé, d'où la bonne conductivité électrique du graphite. Les deux variétés allotropiques du graphite naturel correspondent à deux états d'hybridation du carbone: sp^2 et sp^3.

Le corps simple (variété allotropique du carbone) répondant à l'état d'hybridation *sp*, dont l'existence est possible, n'a pas été trouvé dans la nature. Il a été isolé par les chercheurs soviétiques Korchak, Sladkov et Kassatotchkine lors de l'oxydation catalytique de l'acétylène C_2H_2. On l'a baptisé *carbine*. C'est une poudre noire à cristaux fins qui possède des propriétés semiconductrices. Sa conductivité électrique augmente considérablement sous l'effet de la lumière, ce qui la rend applicable à la fabrication de cellules photosensibles. Portée à 2300 °C, la carbine se transforme en graphite. Cette substance a une structure linéaire (=C=C=C=C=), chaque carbone formant deux liaisons, σ et π, avec chacun des deux atomes voisins. La longueur de liaison entre les carbones varie suivant leur état d'hybridation dans l'ordre décroissant: diamant (0,1545 nm)-graphite (0,1415 nm)-carbine (0,1284 nm).

§ 93. Charbon. Adsorption sur le charbon. Noir de carbone. Parmi les minéraux utiles riches en carbone, les *charbons* présentent un intérêt particulier pour l'industrie moderne. Ce sont des restes pétrifiés de végétaux et d'animaux ayant vécu sur notre planète avant l'époque actuelle. On distingue trois variétés de charbons fossiles: *anthracite*, *houille* et *lignite*. De ces trois variétés l'anthracite renferme le plus de carbone (95 % massiques), le lignite étant le moins riche en carbone (65-70 % massiques). Les charbons fossiles sont utilisés comme combustibles: directement ou après transformation en un combustible plus précieux: coke, huile ou gaz combustible. De plus, la houille sert de matière première dans la fabrication de plusieurs composés chimiques de valeur. Le rôle du charbon est de plus en plus important, en ce qui concerne l'approvisionnement de notre pays (et, notamment, de sa partie orientale) en combustibles et en énergie électrique. Le onzième plan quinquennal prévoit de produire 770 à 800 millions de tonnes de houille vers 1985.

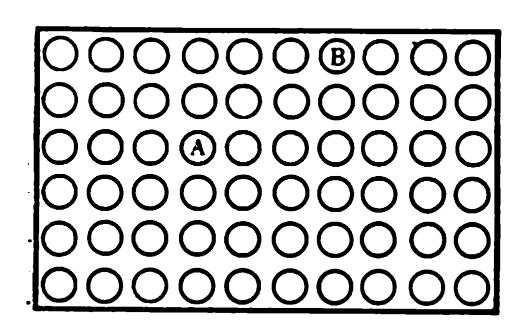


Fig. 66. Pouvoir absorbant des particules superficielles

En chauffant du bois à l'abri de l'air, on voit partir ses constituants volatils qui laissent un résidu solide appelé *charbon de bois*. Dans ce charbon, auquel on donne souvent le nom de *carbone amorphe*, la liaison chimique entre les atomes de carbone est identique à celle du graphite, mais les cristaux sont très menus et disposés d'une manière désordonnée. Sa surface est très grande du fait de l'existence de nombreux vides et canaux microscopiques.

L'aptitude du charbon à absorber des gaz, des vapeurs, des substances colorantes et odorantes en solution est sa propriété la plus remarquable. Les corps dont la surface est susceptible d'adsorber d'autres corps, sont dits *adsorbants*. Le pouvoir adsorbant résulte des conditions particulières qui existent à la surface de certains corps.

Si, à l'intérieur du corps, toutes les forces qui agissent entre ses particules sont mutuellement équilibrées, à sa surface ne sont en équilibre que les forces orientées vers l'intérieur du corps (cf. l'entourage des particules A et B, fig. 66). Cette situation crée à la surface de l'adsorbant un champ de forces responsable de l'attraction des particules de gaz ou de solution vers l'adsorbant.

Les propriétés adsorbantes dépendent de la nature de l'adsorbant, de la disposition des particules à sa surface et de la dimension de cette dernière. L'adsorbant fixe d'autant plus de matière que sa surface est plus grande. Cette dernière caractéristique est fonction du degré de finesse (taux de réduction) de l'adsorbant (en admettant que ses particules ont une forme cubique):

Longueur de l'arête du cube, mm	Nombre de cubes dans 1 cm³	Surface totale, cm²	Longueur de l'arête du cube, mm	Nombre de cubes dans 1 cm³	Surface totale, cm²
10	1	6	1	10^{12}	6
1	10^3	60	10^{-3}	10^{21}	6000
0,1	10^6	600	10^{-4}	10^{24}	60 000
0,01	10^9	6000			

Parfois l'*adsorption* est suivie d'un autre processus, lorsque le corps adsorbé se dissout dans la substance qui l'a fixé (passe de la surface vers l'intérieur). Ce phénomène est baptisé *absorption*. Le processus entier s'appelle *sorption*. La *désorption* est le phénomène inverse de la sorption.

L'adsorption est un processus réversible. Des molécules adsorbées quittent la surface passant dans le milieu environnant, tandis que d'autres molécules les remplacent. Il y a là un équilibre: la surface fixe par unité de temps autant de molécules qu'elle en perd. La position de cet équilibre dépend de la concentration en substance adsorbée et de la température. Le nombre absolu de molécules adsorbées croît avec la concentration. L'adsorption s'accompagne d'un dégagement de chaleur (principe de Le Chatelier). Une élévation de température déplace l'équilibre dans le sens de la désorption. Si la température baisse, l'équilibre se déplace, au contraire, dans le sens où le nombre de molécules adsorbées augmente.

Bien que le charbon de bois possède une structure poreuse, son pouvoir adsorbant n'est pas élevé, car les pores se trouvent pour la plupart bouchés avec des produits de décomposition du bois. Pour libérer les pores de ces matières résineuses, le charbon de bois (de bouleau dans la plupart des cas) est calciné dans un courant de vapeur d'eau: on obtient ainsi du *charbon actif* (*activé*). La surface totale de tous les pores d'un gramme de charbon actif peut atteindre 1000 m². Le *Tableau 24* présente les quantités de quelques gaz, adsorbées par 1 g de charbon actif à 15 °C sous la pression normale. Il découle du *Tableau 24* que le pouvoir adsorbant du charbon actif

est faible pour les gaz difficilement liquéfiables (H_2, O_2, CH_4) et suffisamment élevé pour les gaz faciles à liquéfier (SO_2, Cl_2, NH_3).

Tableau 24

Adsorption de gaz sur charbon actif

Corps adsorbé	Point d'ébullition, °C	Quantité de gaz adsorbée par 1 g d'adsorbant, cm³	Corps adsorbé	Point d'ébullition, °C	Quantité de gaz adsorbée par 1 g d'adsorbant, cm³
SO_2	−10,1	380	CO_2	−78,5	47,6
Cl_2	−34,1	235	CH_4	−161,6	16,2
NH_3	−33,5	181	O_2	−183	8,2
H_2S	−60,8	99	H_2	−252,8	4,7

Les propriétés d'adsorption du charbon de bois trouvent de nombreuses applications pratiques. Dans les masques à gaz il absorbe un bon nombre de gaz toxiques : chlore, phosgène, ypérite, etc. L'industrie pétrolière s'en sert pour débarrasser les gaz naturels de pétrole des vapeurs d'essence. Dans les sucreries on décolore les sirops en les traitant au charbon activé qui absorbe les pigments colorants. L'alcool ethylique est débarrassé des impuretés toxiques (huiles de fusel) par filtrage sur charbon.

Un bon pouvoir adsorbant est caractéristique des charbons préparés par calcination des restes d'animaux. Ainsi, le *charbon d'os* se prépare par distillation sèche (calcination en vase clos) des os animaux dégraissés. Il renferme 7 à 11 % (massiques) de carbone et quelque 80 % (massiques) de phosphate de calcium. Ce charbon d'os sert à décolorer les solutions et, en médecine, à absorber certaines substances toxiques ayant pénétré dans l'organisme humain.

Mentionnons encore une variété du charbon : le *noir de carbone* qui est un corps pulvérulent de couleur noire. Le *noir* est obtenu par combustion de diverses substances organiques en présence d'une quantité insuffisante d'air. Dans ces conditions, tout le carbone n'est pas oxydé en CO_2, mais se dégage, en proportion importante, à l'état libre. C'est le cas de la flamme filante que donnent l'acétylène, le pétrole lampant ou le benzène qui brûlent à l'air. Une telle flamme déposera à une surface froide une couche de suie constituée de noir de carbone.

Industriellement, le noir est préparé par décomposition thermique du méthane qui est un constituant du gaz naturel :

$$CH_4 = C + 2H_2\uparrow$$

Il existe d'autres procédés où le noir est obtenu par combustion de résines, de térébenthine et d'autres substances, toujours en limitant l'accès de l'air.

On l'utilise pour fabriquer des couleurs de peinture et des encres d'impression, ainsi que des teintures pour cuir. On en consomme beaucoup en tant que charge des mélanges de caoutchouc.

§ 94. **Propriétés chimiques du carbone.** Le carbone (surtout le diamant) est très inerte dans les conditions ordinaires: il ne réagit que sur des oxydants très énergiques. Son activité chimique augmente à chaud. A l'état amorphe, le charbon et le coke brûlent aisément à l'air, donnant l'*oxyde de carbone* (IV) CO_2. En présence d'une quantité insuffisante d'oxygène, le carbone ne s'oxyde qu'en *oxyde de carbone* (II) CO. Le diamant ne brûle que dans l'oxygène pur à 700-800 °C. L'oxydabilité du carbone permet de l'utiliser pour réduire plusieurs oxydes métalliques.

A chaud, le carbone se combine au soufre pour former le *sulfure de carbone*:

$$C + 2S = CS_2$$

Le procédé industriel consiste à faire passer des vapeurs de soufre à travers une couche de charbon incandescent. Le sulfure de carbone est un liquide à bas point d'ébullition (46 °C), presque insoluble dans l'eau, mais qui est un bon solvant pour graisses, résines, soufre, phosphore et iode.

Le carbone ne se combine pas aux halogènes que d'une façon indirecte (le fluor excepté). Ainsi, le tétrachlorométhane (le tétrachlorure de carbone) CCl_4 se prépare en faisant passer du chlore à travers du sulfure de carbone à 60 °C, en présence de catalyseur FeS:

$$CS_2 + 2Cl_2 = CCl_4 + 2S$$

Le *tétrachlorométhane* CCl_4, liquide incolore qui bout à 77 °C, très mal soluble dans l'eau, dissout parfaitement les graisses, les huiles, les résines et les peintures.

Le carbone se combine directement à l'azote à température élevée. Le *cyanogène* (*cyane*, *dicyane*), gaz incolore qui en résulte, est toxique:

$$2C + N_2 = C_2N_2 \quad \text{ou} \quad (CN)_2$$

Sa structure est linéaire: $N{\equiv}C{-}C{\equiv}N$. Le cyanogène se dissout bien dans l'eau en s'hydrolysant lentement:

$$(CN)_2 + 4H_2O = \underset{\text{oxalate d'ammonium}}{(NH_4)_2C_2O_4}$$

L'action du cyanogène sur l'hydrogène conduit au composé HCN qui possède un caractère acide fort, d'où son nom d'acide cyanhydrique:

$$(CN)_2 + H_2 = 2HCN$$

L'*acide cyanhydrique* (*prussique*) NCH est un liquide incolore à bas point d'ébullition (25 °C), d'une odeur caractéristique, très toxique. C'est un électrolyte faible ($K_d = 4{,}7 \cdot 10^{-10}$). Ses sels sont dits *cyanures*. Le *cyanure de potassium* KCN, corps cristallin incolore facilement soluble dans l'eau, en est le plus utilisé. Le cyanure de potassium se décompose à l'air en présence de CO_2 et de vapeur d'eau, car l'acide carbonique, plus fort que l'acide cyanhydrique, déplace ce dernier de son sel:

$$KCN + H_2O + CO_2 = KHCO_3 + HCN$$

Les cyanures s'hydrolysent facilement en formant l'acide cyanhydrique très toxique:

$$CN^- + H_2O = HCN + OH^-$$

Les solutions aqueuses de cyanures de potassium et de sodium ont la faculté de dissoudre l'or et l'argent en présence d'oxygène de l'air. On les utilise donc pour extraire l'or des minerais:

$$4Au + 8NaCN + 2H_2O + O_2 = 4Na[Au(CN)_2] + 4NaOH$$

Le carbone agit à haute température sur les métaux en donnant des carbures. Ces derniers peuvent résulter également de l'interaction du charbon avec des oxydes métalliques. La pratique fait fréquemment appel au carbure de calcium, préparé par chauffage du charbon en présence de chaux anhydre:

$$3C + CaO = CaC_2 + CO$$

§ 95. **Combinaisons oxygénées du carbone.** *Oxyde de carbone* (II) CO. La molécule de cette combinaison possède la structure ${}^{\times}_{\times}C^{\times}_{\times}\!:\!\dot{\underset{\cdot}{O}}\!:$ ou $C \overset{\leftarrow}{\equiv} O$. Les électrons *p* non appariés du carbone et de l'oxygène forment deux liaisons covalentes. La troisième liaison, du type donneur-accepteur, est due au doublet non partagé de l'atome d'oxygène (donneur) et à l'orbitale vacante de l'atome de carbone (accepteur). Comme résultat, les atomes de carbone et d'oxygène possèdent chacun huit électrons sur leur niveau périphérique.

L'oxyde de carbone (II) est un gaz incolore et inodore, très toxique, un peu plus léger que l'air. Les premiers signes d'une intoxication oxycarbonée sont le mal de tête et le vertige suivis de perte de connaissance. L'air qui contient 0,1 % de CO, présente un danger mortel. L'action toxique de CO réside en ce qu'il se combine à l'hémoglobine sanguine la transformant en carboxyhémoglobine de couleur écarlate. L'oxygène, dont la place se trouve ainsi occupée, ne peut plus se combiner à l'hémoglobine et l'homme meurt, asphyxié. Pourtant, CO est progressivement désorbé du sang si l'on respire de l'air pur ou, mieux, de l'oxygène. L'air pur constitue donc l'antidote

principal de l'oxyde de carbone (II). Dès l'apparition des premiers signes de l'intoxication, on emmènera l'intoxiqué à l'air frais.

L'oxyde de carbone (II) se liquéfie à —191,5 °C, se solidifie à —205 °C, se dissout mal dans l'eau et ne présente aucune interaction avec cette dernière. CO est un oxyde neutre qui n'agit, dans les conditions ordinaires, ni sur les acides ni sur les bases. Il se forme par combustion du charbon et de composés carbonés en présence d'oxygène en quantité insuffisante, ainsi qu'au cours de la réaction entre CO_2 et un charbon incandescent:

$$CO_2 + C = 2CO$$

On en trouve dans les gaz de cheminée (1 à 4 % massiques) et dans les gaz d'échappement des moteurs à explosion (2 à 10 % massiques). Il est obtenu en laboratoire par réaction à chaud de l'acide sulfurique concentré sur l'acide formique:

$$H{-}\underset{\underset{\displaystyle O}{\|}}{C}{-}OH \rightarrow CO\uparrow + H_2O$$

L'acide sulfurique joue ici le rôle de déshydratant. CO brûle à l'air d'une flamme bleuâtre, dégageant beaucoup de chaleur:

$$2CO + O_2 = 2CO_2 + 569 \text{ kJ}$$

En plus de l'oxygène, l'oxyde de carbone réagit sur le chlore (à la lumière solaire directe ou en présence de charbon actif comme catalyseur), cette réaction conduisant au phosgène:

$$CO + Cl_2 = COCl_2$$

Le *phosgène* (*oxychlorure de carbone*) $COCl_2$ est un gaz incolore très toxique, 3,5 fois plus lourd que l'air, à odeur caractéristique. Peu soluble dans l'eau, le phosgène s'y hydrolyse pourtant peu à peu en tant qu'un dérivé de l'acide carbonique:

$$O{=}C\begin{matrix}\diagup Cl\\ \diagdown Cl\end{matrix} + 2H_2O = 2HCl + H_2CO_3$$

Suite à sa toxicité élevée, le phosgène fut utilisé au cours de la Première Guerre mondiale en qualité de gaz toxique de combat. On peut le neutraliser à l'aide de la chaux éteinte:

$$COCl_2 + 2Ca(OH)_2 = CaCl_2 + CaCO_3 + 2H_2O$$

Le phosgène est la matière première de la fabrication de quelques colorants.

Une propriété importante de CO est son aptitude à réduire à chaud certains métaux oxydés. On s'en sert, par exemple, dans le procédé de fusion au haut fourneau pour obtenir la fonte des minerais de

fer :

$$Fe_2O_3 + 3CO = 2Fe + 3CO_2\uparrow$$

A haute température et sous pression, l'oxyde de carbone (II) se combine directement à certains métaux avec formation de *composés carbonylés*:

$$Fe + 5CO = Fe(CO)_5$$
$$Ni + 4CO = Ni(CO)_4$$
$$Cr + 6CO = Cr(CO)_6$$

Les métaux de ces composés ont le degré d'oxydation zéro.

Les carbonyles métalliques sont des liquides bas-bouillants ou des corps cristallins, parfaitement solubles dans les solvants organiques. Ils sont tous toxiques. Ces composés se décomposent à température élevée en métal et CO. On applique les carbonyles métalliques en qualité de catalyseurs dans la synthèse de composés organiques.

L'oxyde de carbone (II) joue un rôle important en tant que constituant des combustibles gazeux (gaz à l'air, gaz à l'eau, gaz mixte). Le *gaz à l'air* s'obtient par soufflage à l'air d'une couche de charbon incandescent. Ce procédé est effectué dans un haut four cylindrique appelé générateur (gazogène) (fig. 67). Le charbon y est chargé par le haut, l'air arrivant par le bas. Dans la partie inférieure du générateur, dans les conditions d'un afflux continu d'air (d'oxygène), le carbone s'oxyde de façon complète: $C + O_2 = CO_2$. Ensuite, le dioxyde de carbone formé monte vers le haut pour réagir sur le charbon incandescent en traversant ses couches successives: $CO_2 + C = 2CO$. On obtient à la sortie du générateur un mélange d'oxyde de carbone (II) et d'azote de l'air, les volumes respectifs de ces deux corps étant dans le rapport 1 : 2. C'est ce qu'on appelle gaz à l'air (gaz de gazogène).

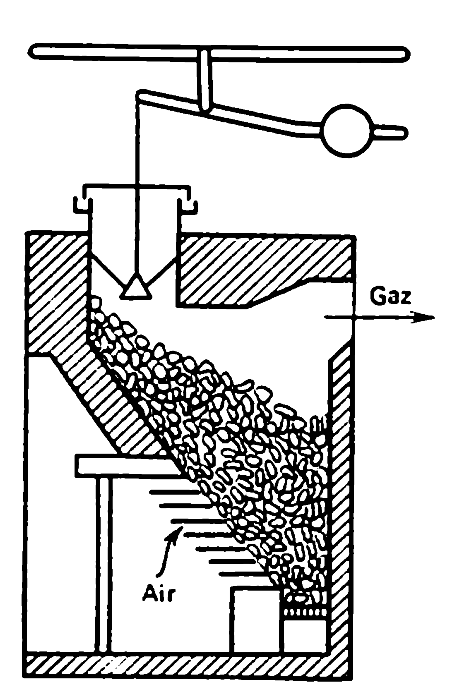


Fig. 67. Schéma d'un gazogène

Le passage de la vapeur d'eau à travers du charbon incandescent fournit du *gaz à l'eau*:

$$C + H_2O = CO + H_2 - 132\ kJ$$

Ce gaz est composé des volumes égaux de CO et de H_2. Son avantage par rapport au gaz à l'air consiste en ce qu'il comporte deux gaz combustibles (CO et H_2), alors que le gaz à l'air n'en renferme qu'un (CO). Le gaz à l'eau possède un pouvoir calorifique beaucoup plus élevé. Cependant, sa préparation est un processus endothermique: la vapeur d'eau refroidit rapidement le charbon incandescent.

Voilà pourquoi on fait alterner le passage de la vapeur d'eau avec le passage de l'air. Dans ces conditions, on voit sortir du générateur un *gaz mixte* (mélange de H_2, CO, N_2 et CO_2). Si l'on veut obtenir en continu un gaz s'approchant par sa composition du gaz à l'eau, on envoie dans le générateur un mélange vapeur d'eau + oxygène.

En U.R.S.S., la production de gaz s'est constamment accrue au cours du dixième quinquennat. On a produit 289 milliards de m^3 de gaz en 1975 et 435 milliards de m^3 en 1980, soit un accroissement de 50,5 %. Le onzième plan quinquennal prévoit que vers 1985 la production de gaz atteindra 600 à 640 milliards de m^3.

Oxyde de carbone (IV) (*gaz carbonique*, *anhydride carbonique*) CO_2. La molécule de dioxyde de carbone a la structure $\ddot{\underset{\cdot\cdot}{O}}{:}^{\times}_{\times}C^{\times}_{\times}{:}\ddot{\underset{\cdot\cdot}{O}}$, soit O=C=O. L'atome de carbone y est excité ($C^*2s^12p^3$). Ses deux orbitales hybrides forment deux liaisons σ avec deux orbitales p de l'atome d'oxygène. Chaque atome d'oxygène garde ainsi un électron p non apparié qu'il utilise pour former des liaisons π avec deux électrons p de l'atome de carbone.

L'oxyde de carbone (IV) est toujours présent dans l'air. Dans la nature, il se forme au cours de l'oxydation des corps organiques (putréfaction des restes de végétaux et d'animaux), dans les processus de combustion et de respiration.

Le gaz carbonique de l'air serait vite épuisé, étant absorbé par les plantes, si les phénomènes de combustion, de respiration, de putréfaction ne contribuaient pas à son renouvellement constant. Les plantes utilisent CO_2 dans la réaction photochimique

$$mCO_2 + nH_2O \rightarrow C_m(H_2O)_n + mO_2\uparrow$$

qui enrichit l'atmosphère en oxygène.

La quantité de CO_2 contenue dans l'air est donc la différence entre celle qui a été dégagée dans l'atmosphère et celle que les végétaux ont absorbée. La concentration de CO_2 dans l'air augmente sans cesse, car l'homme brûle les combustibles en quantités toujours croissantes (autos, avions, navires). Aujourd'hui, cette concentration s'est accrue de 11 % par rapport à ce qu'elle était au XIXe s. et la température des couches inférieures de l'atmosphère a augmenté de 1 °C. Cette anomalie est due à la faculté qu'ont CO_2 et H_2CO_3 de retenir le rayonnement thermique de la surface terrestre, tout en laissant passer (comme c'est aussi le cas du verre) la radiation solaire à ondes courtes. Dans un avenir pas tellement éloigné, la teneur en CO_2 de l'atmosphère peut augmenter d'une dizaine de fois, ce qui fera monter la température moyenne de l'air de 10-12 °C.

Une quantité élevée de CO_2 dans l'atmosphère est nuisible au fonctionnement des systèmes respiratoire, cardiovasculaire et nerveux. Le cerveau est particulièrement sensible à la concentration élevée de CO_2 dans l'air aspiré.

Pour les vaisseaux cosmiques, la concentration admissible en CO_2 ne doit pas dépasser 0,5 % (volumiques). On s'y sert d'alcalis pour absorber le gaz

carbonique excédentaire. Les vaisseaux spatiaux américains sont équipés de cartouches spéciales à LiOH. L'absorption de CO_2 se fait suivant la réaction

$$2LiOH + CO_2 = Li_2CO_3 + H_2O$$

Les peroxydes alcalins sont un peu moins actifs dans ce cas, mais, en revanche, l'air s'enrichit en oxygène:

$$2Na_2O_2 + 2CO_2 = 2Na_2CO_3 + O_2\uparrow$$

Dans l'industrie, CO_2 se forme au cours de divers processus de fermentation, telle la fermentation du glucose:

$$\underset{\text{glucose}}{C_6H_{12}O_6} = \underset{\text{éthanol}}{2C_2H_5OH} + 2CO_2$$

ainsi que lors de la cuisson du calcaire:

$$CaCO_3 = CaO + CO_2\uparrow$$

Parfois, on obtient de faibles quantités de CO_2 (en laboratoire) par l'action de l'acide chlorhydrique sur le marbre:

$$CaCO_3 + 2HCl = CaCl_2 + CO_2\uparrow + H_2O$$

Dans les conditions ordinaires, l'oxyde de carbone (IV) est un gaz incolore et inodore, environ 1,5 fois plus lourd que l'air, soluble dans l'eau, assez aisément liquéfiable: on peut le rendre liquide à température normale sous une pression de 5,85 MPa. La densité de CO_2 liquide est égale à 774 kg/m³. Il est stocké et transporté dans des bouteilles en acier. Il s'évapore rapidement et, donc, se refroidit très vite. Son point de congélation vaut —56,2 °C. CO_2 solide est sublimable (capable de se vaporiser sans passer par l'état liquide): il forme la « glace sèche » dont on se sert, par exemple, en transportant les denrées périssables.

Le carbone de CO_2 a le degré d'oxydation supérieur, c'est pourquoi l'oxyde de carbone (IV) ne brûle pas et n'entretient pas la combustion. Cependant, une bande de magnésium allumé à l'air, continue de brûler dans l'atmosphère de CO_2. Cela s'explique par le caractère électropositif très marqué du magnésium, capable de s'approprier l'oxygène de CO_2:

$$2Mg + CO_2 = 2MgO + C$$

A la différence de CO, l'oxyde de carbone (IV) réagit sur les alcalis aux conditions ordinaires:

$$CO_2 + Ca(OH)_2 = CaCO_3 + H_2O$$

Il agit également sur l'eau, en formant l'acide carbonique:

$$CO_2 + H_2O \rightleftharpoons H_2CO_3$$

On utilise CO_2 pour éteindre les incendies. Dans les extincteurs à mousse, CO_2 se forme par réaction de l'acide sulfurique sur une solution d'hydrogénocarbonate de sodium, additionnée d'un agent

moussant:

$$NaHCO_3 + H_2SO_4 = NaHSO_4 + CO_2\uparrow + H_2O$$

L'inconvénient des extincteurs à mousse consiste en ce que le gaz carbonique formé entraîne avec lui une partie de l'acide sulfurique sous forme de gouttes. Les extincteurs remplis de CO_2 liquide n'ont pas cet inconvénient. De plus, CO_2 est consommé en quantités considérables pour préparer des boissons gazeuses, fabriquer le carbonate de sodium et l'urée.

Acide carbonique et ses sels. L'acide carbonique H_2CO_3, combinaison instable, n'existe qu'en solution dans l'eau. La plus grande partie de l'oxyde de carbone (IV) dissous dans l'eau s'y trouve sous forme de molécules CO_2, le reste formant l'acide carbonique.

C'est un diacide faible à dissociation graduelle ($K_1 = 4{,}4\cdot10^{-7}$ et $K_2 = 4{,}7\cdot10^{-11}$). La dissolution de CO_2 dans l'eau conduit à l'équilibre mobile suivant:

$$H_2O + CO_2 \rightleftarrows H_2CO_3 \rightleftarrows H^+ + HCO_3^-$$
$$HCO_3^- \rightleftarrows H^+ + CO_3^{2-}$$

Lorsqu'on chauffe une solution aqueuse de CO_2, la solubilité du gaz diminue, une partie de CO_2 se dégage de la solution et l'équilibre se déplace vers la gauche.

Etant dibasique, l'acide carbonique forme des sels neutres (*carbonates*) et acides (*hydrogénocarbonates*). La plupart de ces sels sont incolores.

Parmi les carbonates ne sont solubles dans l'eau que les sels des métaux alcalins et d'ammonium. Les carbonates et les hydrogénocarbonates alcalins s'hydrolysent dans l'eau, d'où la réaction alcaline de leurs solutions:

$$Na_2CO_3 + H_2O \rightleftarrows NaHCO_3 + NaOH$$

Les carbonates de sodium et de potassium fondent sans se décomposer, alors que la plupart des autres carbonates se décomposent à chaud en oxyde métallique et oxyde de carbone (IV):

$$MeCO_3 = MeO + CO_2\uparrow$$

Les acides forts déplacent l'acide carbonique des carbonates:

$$K_2CO_3 + H_2SO_4 = K_2SO_4 + H_2O + CO_2\uparrow$$

A la différence de la plupart des carbonates, tous les hydrogénocarbonates se dissolvent dans l'eau. Ils sont moins stables que les carbonates des mêmes métaux et se décomposent facilement à chaud, donnant les carbonates correspondants:

$$2KHCO_3 = K_2CO_3 + H_2O + CO_2\uparrow$$
$$Ca(HCO_3)_2 = CaCO_3 + H_2O + CO_2\uparrow$$

De même que les carbonates, les hydrogénocarbonates sont décomposés par les acides forts:

$$KHCO_3 + H_2SO_4 = KHSO_4 + H_2O + CO_2\uparrow$$

C'est le *carbonate de sodium* (*soude*) Na_2CO_3 qui présente le plus grand intérêt et qu'on applique le plus largement. C'est une poudre blanche qui se dissout dans l'eau avec dégagement de chaleur. On l'utilise dans la fabrication de savon et de verre, dans les industries textile, pétrolière et celle de peintures et vernis.

Aujourd'hui, la soude est surtout préparée par le procédé à l'ammoniac. On fait passer sous pression un mélange gazeux de NH_3 et CO_2 à travers une solution refroidie de chlorure de sodium NaCl, en provoquant les réactions suivantes:

$$NH_3 + CO_2 + H_2O = NH_4HCO_3$$
$$NH_4HCO_3 + NaCl = NaHCO_3\downarrow + NH_4Cl$$

L'hydrogénocarbonate de sodium, peu soluble dans l'eau froide (contrairement au chlorure d'ammonium), précipite presque entièrement. Le précipité est filtré et calciné suivant la réaction

$$2NaHCO_3 \rightarrow Na_2CO_3 + CO_2\uparrow + H_2O$$

L'*hydrogénocarbonate de sodium* $NaHCO_3$ est une poudre blanche donnant une faible réaction basique en solution dans l'eau, suite à son hydrolyse. Son nom commercial est *bicarbonate de soude* (ou *sel de Vichy*). On l'applique en médecine pour traiter l'hyperacidité gastrique, il y a alors neutralisation:

$$\underset{\text{acide}}{H{-}R} + NaHCO_3 \rightarrow NaR + H_2O + CO_2\uparrow$$

On l'utilise également comme source de CO_2 en confiserie, en panification, ainsi que dans les extincteurs.

La fermentation panaire s'accompagne de formation d'acides organiques qui entrent en réaction avec $NaHCO_3$. Le gaz carbonique qui se dégage alors forme des bulles de gaz dans la pâte, la rendant plus molle et poreuse. Une telle pâte donne des produits poreux, légers et mieux digestibles.

Le *carbonate de calcium* $CaCO_3$ est le constituant principalde la craie, du calcaire et du marbre. Le calcaire naturel finement divisé sert à traiter les sols trop acides. Les acides du sol sont neutralisés suivant la réaction

$$CaCO_3 + 2HR = CaR_2 + H_2CO_3$$

Il y a parallèlement amélioration de la structure du sol: les terrains argileux deviennent meubles et perméables à l'eau et à l'air, plus faciles à chauffer et à labourer. Le calcaire sert également à préparer de la chaux anhydre (chaux vive) selon la réaction

$$CaCO_3 \rightarrow CaO + CO_2$$

La craie est un matériau de construction très utilisé, tandis que le marbre s'emploie pour revêtir des immeubles, confectionner des panneaux de distribution d'électricité et, aussi, en tant que matière utilisée dans l'art sculptural.

L'emploi du *carbonate de potassium* (*potasse*) K_2CO_3 se limite essentiellement à la fabrication de verre.

SILICIUM

§ 96. Préparation, propriétés et applications du silicium. C'est Berzelius qui obtint pour la première fois du *silicium amorphe* (poudre brune) suivant la réaction

$$SiF_4 + 4K = Si + 4KF$$

Un peu plus tard on découvrit une autre variété du silicium: *silicium cristallin.* A l'heure actuelle, on dispose de plusieurs procédés de préparation du silicium cristallin, dont la réduction par le coke:

$$SiO_2 + 2C = Si + 2CO$$

Le silicium amorphe est préparable en calcinant à haute température un mélange de sable quartzeux fin et de magnésium en poudre, placé dans une éprouvette en verre difficilement fusible ou dans un creuset:

$$SiO_2 + 2Mg = 2MgO + Si$$

Le mélange réactionnel refroidi (Si, MgO et SiO_2 n'ayant pas réagi) est traité successivement à l'acide chlorhydrique et à l'acide fluorhydrique:

$$MgO + 2HCl = MgCl_2 + H_2O \quad SiO_2 + 2HF = SiF_4 + 2H_2O$$

Le silicium qui ne réagit pas sur les acides, reste dans le creuset sous forme d'une poudre amorphe de couleur brune, de densité 2330 kg/m^3. Le silicium amorphe se dissout dans quelques métaux à l'état fondu. Si l'on refroidit lentement une solution de silicium dans du zinc fondu, on voit précipiter des cristaux de silicium.

Le silicium cristallin ressemble au silicium amorphe aussi peu que le diamant au graphite. Cette variété du silicium est colorée en gris acier. Sa densité s'élève à 2400 kg/m^3. Son réseau cristallin s'apparente à celui du diamant, mais le silicium cristallin est moins solide et possède un point de fusion plus bas (1420 °C). A la différence du diamant, le silicium cristallin possède un éclat métallique et un caractère semiconducteur. C'est un corps chimiquement inerte.

Le silicium amorphe agit sur le fluor dans les conditions ordinaires:

$$Si + 2F_2 = SiF_4$$

Il entre en réaction avec plusieurs non-métaux à température élevée :

$$Si + 2Cl_2 \xrightarrow{400\,°C} SiCl_2 \qquad 3Si + 2N_2 \xrightarrow{1000\,°C} Si_3N_4$$

$$Si + O_2 \xrightarrow{600\,°C} SiO_2 \qquad Si + C \xrightarrow{2000\,°C} SiC$$

Le *carborundum* SiC est presque aussi dur que le diamant. On en fait des meules et des pierres à affûter.

Le comportement du silicium vis-à-vis des métaux est variable : il se dissout parfaitement dans certains métaux fondus (Zn, Al, Sn, Pb) sans présenter aucune interaction. Il réagit sur certains autres métaux fondus (Mg, Cu, Fe), formant des composés dits *siliciures*, tel Mg_2Si. Dans ce dernier cas, le silicium se comporte en oxydant.

Dans les conditions normales, les acides sont sans action sur le silicium, à l'exception de l'acide fluorhydrique :

$$Si + 4HF = SiF_4 + 2H_2$$

Insoluble dans l'eau, le silicium se dissout dans les solutions aqueuses d'alcalis :

$$Si + 2NaOH + H_2O = Na_2SiO_3 + 2H_2$$

Le silicium possède une affinité pour l'oxygène beaucoup plus marquée que celle du carbone. On s'en rend compte en confrontant leurs chaleurs de combustion respectives :

$$C + O_2 = CO_2 + 395 \text{ kJ}$$

$$Si + O_2 = SiO_2 + 861 \text{ kJ}$$

De là l'emploi du silicium pour la « désoxydation » des alliages de fer, par exemple

$$2FeO + Si = 2Fe + SiO_2$$

L'oxyde de silicium SiO_2 issu de la réduction de l'oxyde métallique, passe dans la scorie. Le silicium allié aux aciers en améliore la résistance mécanique, l'élasticité et la résistance à la corrosion. Un acier contenant 4 % de Si s'aimante et se désaimante plus vite que le fer pur. Les aciers au silicium servent à fabriquer transformateurs, ressorts, etc. L'acier à 12-18 % de Si résiste très bien aux acides. Les alliages aluminium-silicium (4,5 à 14 % de Si), dits *alpax*, présentent une résistance mécanique élevée.

Une qualité très importante du silicium est sa conductivité électrique : le silicium soigneusement purifié peut servir de semiconducteur. On l'utilise pour fabriquer des redresseurs de courant alternatif et des piles solaires qui transforment l'énergie solaire en énergie électrique.

§ 97. Combinaisons hydrogénées du silicium. Un mélange de combinaisons hydrogénées du silicium (*silanes*) résulte de l'action de l'acide chlorhydrique dilué sur le siliciure de magnésium. Ce

dernier est obtenu en chauffant intensément du sable quartzeux fin en présence d'un excès de magnésium:

$$SiO_2 + 2Mg = 2MgO + Si$$
$$2Mg + Si = Mg_2Si$$

Le traitement à l'acide chlorhydrique de la masse obtenue s'accompagne de lueurs brusques avec dégagement d'une fumée blanche. Les lueurs sont dues à l'inflammation spontanée des silanes à l'air et la fumée blanche est constituée de SiO_2. Le *monosilane* SiH_4 est le plus simple des silanes. En s'y référant, les équations de ces réactions s'écriront comme suit:

$$Mg_2Si + 4HCl = 2MgCl_2 + SiH_4$$
$$SiH_4 + 2O_2 = SiO_2 + 2H_2O$$

Leur composition chimique et leur structure rapprochent les silanes SiH_4, Si_2H_6, etc., des hydrocarbures méthaniques (CH_4, C_2H_6...). Il y a également une certaine similitude des propriétés physiques: ainsi que les hydrocarbures, les silanes ne sont pas colorés. Le monosilane SiH_4 et le disilane Si_2H_6 sont des gaz aux conditions ordinaiers, alors que les silanes supérieurs de Si_3H_8 à Si_6H_{12} sont des liquides. Tous les silanes possèdent une odeur caractéristique. Ce sont des poisons forts.

La stabilité des silanes est de loin inférieure à celle des hydrocarbures, car l'énergie de la liaison Si—Si (176 kJ/mol) est petite devant celle de la liaison C—C (347 kJ/mol). Plus il y a d'atomes de silicium dans la molécule, moins les silanes sont stables. Ils possèdent une réactivité beaucoup plus élevée que les hydrocarbures de la série méthanique. Les silanes se décomposent assez aisément à chaud en silicium et hydrogène. Ils réagisent sur les halogènes avec dégagement d'hydrogène halogéné:

$$SiH_4 + Cl_2 = HCl + \underset{\text{monochlorosilane}}{SiH_3Cl}$$

Les silanes réagissent lentement sur la vapeur d'eau:

$$SiH_4 + 2H_2O = SiO_2 + 4H_2$$

Les dérivés organiques des silanes (*composés organosiliciés* ou *silicones*) présentent un grand intérêt pratique.

§ 98. Combinaisons oxygénées du silicium. L'*oxyde de silicium* (II) SiO ne se rencontre pas à l'état naturel. On l'obtient en four électrique par réduction de la silice avec du silicium, du charbon ou du carbure de silicium:

$$SiO_2 + Si = 2SiO$$
$$SiO_2 + C = SiO + CO$$
$$2SiO_2 + SiC = 3SiO + CO$$

L'oxyde de silicium (II) est un corps brun jaunâtre de densité 2200 kg/m³ qui s'oxyde lentement à l'air:

$$2SiO + O_2 = 2SiO_2$$

et se dissout facilement dans les solutions alcalines:

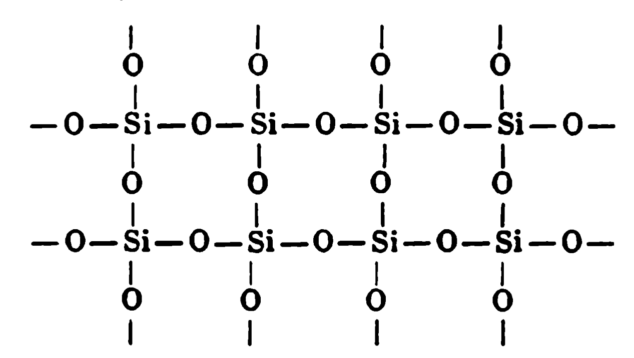
$$SiO + 2KOH = K_2SiO_3 + H_2$$

Sous le nom commercial *monox* SiO est utilisé pour fabriquer certaines peintures et pour filtrer l'air (il retient les microbes). C'est aussi un isolant.

L'*oxyde de silicium* (IV) SiO_2, solide incolore ne fondant qu'à 1713 °C, insoluble dans l'eau et les acides (excepté HF), est la combinaison oxygénée la plus caractéristique et la plus stable du silicium. On connaît plusieurs variétés polymorphes de la *silice* SiO_2, dont le *quartz*, la *cristobalite* et la *tridymite*.

C'est le quartz que l'on rencontre le plus souvent dans la nature. Le quartz hyalin, dit *cristal de roche*, est transparent et incolore. Il existe du quartz enfumé (*cristal brun* ou *améthyste brûlée*) et violet (*améthyste*). Le sable ordinaire est composé de fins grains de quartz. Sa coloration jaunâtre ou rougeâtre témoigne de la présence de composés du fer.

Le quartz reste stable à une température ne dépassant pas 870° C, la cristobalite l'est entre 870 et 1470 °C, alors que la tridymite est stable au-dessus de 1470 °C: on rencontre souvent ce minéral dans les météorites. Toutes les trois variétés de la silice ont une structure analogue: tétraèdre où chaque atome de silicium est entouré de quatre atomes d'oxygène:



C'est la structure différente des réseaux cristallins de l'oxyde de carbone (IV) à l'état solide et de l'oxyde de silicium (IV) qui détermine la différence de leurs propriétés. CO_2 solide possède un réseau moléculaire composé de molécules faiblement liées entre elles, d'où la volatilité de CO_2. Les réseaux atomiques constitués d'atomes de silicium liés entre eux par l'intermédiaire de l'oxygène, se distinguent par leur résistance considérable, ce qui explique la non-volatilité de SiO_2 et, comme résultat, l'abondance de la silice dans l'écorce terrestre: SiO_2 libre constitue 12% de sa masse totale, alors

que si l'on considère le silicium et l'oxygène des silicates de roche, leur part s'élèvera à près de 43 % de la masse de l'écorce terrestre.

La silice naturelle n'est pas toujours cristalline : elle se rencontre aussi à l'état amorphe : c'est le *tripoli* (*terre à diatomées* ou *terre d'infusoires*), masse poreuse à grains fins, formée de restes d'organismes minuscules. On en trouve des quantités remarquables dans les organismes d'animaux et de végétaux : les premiers lui doivent leur dureté (écailles des poissons, carapaces des insectes, plumes des oiseaux, carapace de tortue, dents) et les seconds, la rigidité de leurs tiges.

SiO_2 finement divisé se dissout aisément dans les solutions alcalines bouillantes, donnant les sels correspondants (*silicates*) :

$$SiO_2 + 2KOH = K_2SiO_3 + H_2O$$

Fondue avec des carbonates ou des oxydes métalliques, la silice forme également des silicates :

$$SiO_2 + CaCO_3 = CaSiO_3 + CO_2\uparrow \qquad SiO_2 + PbO = PbSiO_3$$

Acides siliciques et leurs sels. A l'oxyde de silicium (IV) correspond une multitude d'acides de formule générale $xSiO_2 \cdot yH_2O$. Les acides de cette composition à $x > 1$ sont dits *polysiliciques*. L'*acide dimétasilicique* $H_2Si_2O_5$ ou $2SiO_2 \cdot H_2O$ en est le plus simple. Lorsque $x = 1$ et $y = 2$, c'est l'*acide orthosilicique* H_4SiO_4 ou $SiO_2 \cdot 2H_2O$. On n'arrive pas à isoler chaque acide individuel, vu leur faible stabilité.

Les formules des acides siliciques se déduisent de la composition des sels naturels. C'est ainsi que l'*acide polysilicique* $H_8Si_4O_{12}(4SiO_2 \cdot 4H_2O)$ correspond au *talc* (*silicate de magnésium*) $Mg_3[Si_4O_{10}](OH)_2$. Tous ces acides sont très faibles. Comme SiO_2 ne se dissout pas dans l'eau, on les obtient d'une façon indirecte. Ainsi, en ajoutant de l'acide chlorhydrique à une solution de silicate de sodium Na_2SiO_3, on voit se former, suivant les concentrations des solutions utilisées, soit un précipité gélatineux (parfois toute la solution devient une masse gélatineuse), soit une solution colloïdale. Ce précipité n'a pas une composition chimique déterminée et la formule H_2SiO_3 qu'on lui attribue en partant du schéma réactionnel

$$Na_2SiO_3 + 2HCl = 2NaCl + H_2SiO_3$$

n'est qu'une convention.

En réalité, on y est en présence d'un mélange d'acides siliciques $xSiO_2 \cdot yH_2O$ avec une forte teneur en eau. Chauffé, ce mélange perd peu à peu son eau, redevenant, après une calcination prolongée, de l'oxyde silicique SiO_2. Une déshydratation partielle du mélange gélatineux d'acides siliciques conduit au *silicagel*, masse solide, blanche, très poreuse, d'un grand pouvoir adsorbant.

La surface hydrophile du silicagel (constituée de particules polaires) adsorbe énergiquement l'eau et faiblement les liquides non polaires (hydrocarbures, éthers, huiles). Le silicagel absorbe également des substances dissoutes dans les solvants organiques. L'industrie s'en sert pour capter certains gaz et la vapeur d'eau, pour épurer le pétrole et le kérosène. C'est aussi un catalyseur. On en fabrique plusieurs types qui diffèrent les uns des autres par la taille et la distribution des pores.

Les *silicates alcalins* qui résultent de la fusion de la silice avec des alcalis, ont l'aspect d'une masse vitreuse; on les a dénommés *verre soluble* à cause de leur solubilité dans l'eau. Industriellement, le *silicate de sodium* Na_2SiO_3 se prépare en faisant fondre du sable avec du carbonate de sodium:

$$Na_2CO_3 + SiO_2 = Na_2SiO_3 + CO_2\uparrow$$

ou bien avec un mélange de sulfate de sodium et de charbon:

$$Na_2O \cdot CO_2 + SiO_2 = Na_2O \cdot SiO_2 + CO_2\uparrow$$

$$2Na_2SO_4 + 2SiO_2 + C = 2Na_2SiO_3 + 2SO_2\uparrow + CO_2\uparrow$$

Les silicates alcalins s'hydrolysent fortement en solution dans l'eau (réaction basique):

$$2Na_2SiO_3 + H_2O \rightleftharpoons \underset{\text{dimétasilicate de sodium}}{Na_2Si_2O_5} + 2NaOH$$

$$SiO_3^{2-} + H_2O \rightleftharpoons HSiO_3^- + OH^-$$

$$2HSiO_3^- \rightleftharpoons Si_2O_5^{2-} + H_2O$$

Les solutions aqueuses de verre soluble (*verre de silice*) sont utilisées pour imprégner tissus et bois (cela les rend ignifuges), préparer des peintures ignifuges à bois. On les emploie comme colles, etc.

Le verre ordinaire (*verre à vitres*) se prépare par fusion d'un sable siliceux mêlé de calcaire et de carbonate de sodium:

$$Na_2CO_3 + CaCO_3 + 6SiO_2 = Na_2O \cdot CaO \cdot 6SiO_2 + 2CO_2\uparrow$$

ou bien

$$Na_2O \cdot CO_2 + CaO \cdot CO_2 + 6SiO_2 = Na_2O \cdot CaO \cdot 6SiO_2 + 2CO_2\uparrow$$

La fusion du verre est effectuée dans les fours spéciaux à 1400 °C. Le verre chaud se solidifie assez lentement, ce qui permet d'en fabriquer par soufflage toutes sortes d'articles (bouteilles, bocaux, verres, etc.).

En faisant varier la composition chimique du mélange vitrifiable, on obtient des verres répondant à des exigences déterminées. Ainsi, en remplaçant le carbonate de sodium par le carbonate de potassium K_2CO_3, on fabrique du verre difficilement fusible dont on fait la verrerie de laboratoire et diverses pièces d'appareils chimiques. Le cristal contient de l'oxyde de plomb PbO. Un tel verre se caractérise par un coefficient de réfraction élevé: on l'utilise pour des ouvrages d'art. Le verre à teneur élevée en éléments bore, aluminium,

arsenic et potassium, appelé pyrex, sert à fabriquer une verrerie chimique de haute qualité.

Le verre de quartz qu'on prépare par fusion de quartz SiO_2 en four électrique à 1755 °C, a des caractéristiques très précieuses. Son très faible coefficient de dilatation thermique ($5,4 \cdot 10^{-7}$ par 1 °C) le rend insensible aux changements brusques de température. On peut, par exemple, plonger un verre de quartz porté au rouge dans de l'eau froide sans qu'il éclate. Le verre de quartz laisse bien passer les rayons ultraviolets et infrarouges (le verre ordinaire ne laisse passer qu'un pour cent environ de rayons ultraviolets). On l'applique donc dans la fabrication de lampes à vapeur de mercure, utilisées en médecine comme sources de rayons ultraviolets.

On obtient les verres colorés en additionnant le mélange en fusion de diverses substances. Ainsi, CoO colore le verre en bleu; Cu_2O, en rouge; Cr_2O_3, en vert éclatant. Le verre additionné d'une faible quantité d'argent est jaune, alors que l'or lui confère un rouge vif (verre rubis). Encore Lomonossov s'occupa des procédés de fabrication de verre coloré.

Aujourd'hui, le verre ordinaire sert de matière de base pour différents matériaux industriels: coton de verre, verre mousse (verre poreux pour bâtiment de densité 200 à 500 kg/m³) de bonne insonorité et de bon pouvoir calorifuge, verre à haute résistance trempé de façon spéciale (stalinite) et tissu de verre de bonne résistance mécanique pour les vêtements de travail.

La production de verres se ramène donc à obtenir des silicates divers. Conformément au dixième plan quinquennal, l'industrie soviétique produit aujourd'hui plus de verres de qualités diverses, dont le verre à vitres (verre blanc), le verre poli, le verre athermane et divers verres architecturaux et de construction. La verrerie n'est qu'une partie de l'industrie des silicates.

Les silicates naturels sont représentés par l'asbeste (*amiante*) $Mg_6[Si_4O_{10}](OH)_8$, la *kaolinite* $Al_4[Si_4O_{10}](OH)_8$ et autres. Dans la nature on trouve le plus souvent des *alumosilicates*: le *feldspath potassique* ou l'*orthoclase* $K[AlSi_3O_8]$, la *muscovite* (le *verre de Moscovie*, le *mica potassique*) $KAl_2[AlSi_3O_{10}](OH, F)_2$, etc.

Sous l'action de l'humidité et de l'oxyde de carbone (IV) de l'atmosphère, plusieurs minéraux, dont les feldspaths, se détruisent lentement: c'est ce qu'on appelle altération. Au cours de ces modifications de nouveaux minéraux font leur apparition, par exemple:

$$4K[AlSi_3O_8] + 2CO_2 + 4H_2O =$$
$$= Al_4[Si_4O_{10}](OH)_8 + 2K_2CO_3 + 8SiO_2$$

C'est donc l'altération et la migration des produits d'altération qui sont à l'origine des gisements d'argile, de sable et de certains sels.

Parmi les silicates naturels, les argiles présentent un intérêt pratique particulier en tant que matière première de divers produits céramiques et du ciment.

On distingue la *céramique grossière* et la *céramique fine*. La première englobe briques de construction, poterie, produits antiacides et réfractaires, drains,

tuiles de toit, carreaux de revêtement. Les objets en porcelaine et en faïence sont de la céramique fine.

La céramique grossière est faite d'argiles bon marché où la kaolinite voisine avec des quantités considérables d'impuretés de toutes sortes. L'argile est cuite à une température relativement basse (inférieure à 1000 °C). Les produits de la céramique fine sont façonnés en argile blanche et cuits à 1200-1400 °C.

Pour obtenir du *ciment*, un mélange d'argile et de calcaire en proportions déterminées est soumis à la cuisson à 1400-1500 °C dans un four à ciment. La masse frittée qui en résulte est ensuite réduite en poudre fine. Le ciment est un silicate composé où l'on trouve principalement les éléments Ca, Al, Fe, Si, O. Il possède la propriété précieuse de former une masse pierreuse à haute résistance mécanique quelque temps après avoir été mélangé à du sable et à de l'eau. En mélangeant ciment, sable, pierres cassées, gravier, eau et certains additifs, on prépare le *béton*, matériau de construction de grande importante. Le béton adhère parfaitement au fer, formant une masse bien solide. On appelle *béton armé* le béton dans lequel sont enrobées des armatures métalliques.

En U.R.S.S., au cours du dixième quinquennat on a mis en service des unités de production de feuilles en fibro-ciment, tuyaux et carreaux céramiques, éléments préfabriqués en acier-béton, etc. Le onzième plan quinquennal prévoit de porter la production de ciment à 140-142 millions de tonnes vers 1985 (en 1980 on a produit 125 millions de tonnes).

BORE

§ 99. Bore dans la nature. Propriétés et préparation. Les combinaisons naturelles du bore sont principalement l'acide borique H_3BO_3 et quelques sels d'acides boriques, tels que les borax $Na_2B_4O_7 \cdot 10H_2O$. L'écorce terrestre renferme 10^{-3} % (massiques) de bore. Le bore naturel est constitué de deux isotopes: ${}^{10}_{5}B$ (19 %) et ${}^{11}_{5}B$ (81 %).

Le bore appartient au sous-groupe principal du groupe III de la classification périodique des éléments; sa structure électronique est $1s^22s^22p^1$. Il se trouve immédiatement au-dessus de l'aluminium. Dans la deuxième période, les rayons atomiques décroissent lorsqu'on passe du bore au carbone, alors qu'ils vont croissant du carbone au silicium à l'intérieur du groupe IV, cela fait que les rayons des atomes de bore et de silicium sont voisins. Le bore diffère sensiblement de l'aluminium, tout en présentant de grandes analogies avec le silicium. Il se combine aux atomes d'autres éléments à l'aide de trois liaisons covalentes. Avec certains éléments, le bore forme encore une liaison, du type donneur-accepteur, en mettant à la disposition du doublet électronique de l'autre atome son orbitale *p*. Ainsi, le bore manifeste, dans ses combinaisons, une valence égale à trois ou une covalence égale à quatre.

Le bore est préparé en réduisant son oxyde par le magnésium ou l'aluminium à hautes températures:

$$B_2O_3 + 3Mg = 3MgO + 2B$$

Après refroidissement, le mélange réactionnel est traité à l'acide chlorhydrique. Le magnésium n'ayant pas réagi et l'oxyde de magnésium formé se dissolvent, alors que le bore qui ne réagit pas sur l'aci-

de chlorhydrique, demeure sous forme d'une poudre brun foncé (*bore amorphe*). De même que le silicium, le bore amorphe est soluble dans certains métaux fondus (aluminium, etc.). En refroidissant cette solution on libère du *bore cristallin* rouge à éclat métallique. La densité du bore amorphe vaut 1730 kg/m³ et celle du bore cristallin 2340 kg/m³. Le bore cristallin est presque aussi dur que le diamant. C'est un semiconducteur. Sa conductivité électrique se trouve multipliée par 30 lorsqu'on fait monter la température de 5 jusqu'à 100 °C et par 100 si la température est portée à 6000 °C. Le bore amorphe fond à 2075 °C et le bore cristallin vers 2300 °C.

Les propriétés chimiques du bore le font ressembler encore davantage au silicium. Le bore cristallin est inerte dans les conditions ordinaires. Le bore amorphe s'oxyde lentement à l'air:

$$4B + 3O_2 = 2B_2O_3$$

A chaud, le bore réagit sur tous les éléments d'électronégativité élevée: oxygène, halogènes, soufre et azote. Ainsi, le bore amorphe porté à 700 °C brûle à l'air d'une flamme rougeâtre, en formant l'anhydride borique B_2O_3. Dans les conditions de températures élevées, le bore se comporte en réducteur même vis-à-vis des oxydes aussi stables que P_2O_5, CO_2 et SiO_2:

$$4B + 3SiO_2 = 2B_2O_3 + 3Si$$

Le bore porté à haute température réduit l'hydrogène de l'eau lorsqu'on le met en contact avec de la vapeur d'eau:

$$2B + 3H_2O = B_2O_3 + 3H_2$$

Le caractère réducteur du bore dans ces réactions est dû à la chaleur de formation élevée de B_2O_3 (1254 kJ/mol). Le bore peut aussi jouer le rôle d'oxydant. Fondu avec des métaux, il forme des *borures* où son degré d'oxydation est égal à —3:

$$3Mg + 2B = Mg_3B_2$$

La composition des borures est tantôt normale (Na_3B, Mg_3B_2), tantôt anomale (AlB_2, AlB_{12}). On y rencontre des liaisons chimiques de types différents (métallique, ionique, covalente). Par leurs propriétés les borures rappellent les siliciures. Certains borures se caractérisent par une haute dureté, une bonne résistance pyroscopique (ils fondent à 3000 °C et plus) et une grande inertie chimique, ce qui détermine leurs diverses applications industrielles.

On connaît des *carbures de bore* (tel B_4C) dont la dureté s'approche de celle du diamant.

Le bore résiste bien à l'action des acides. Il ne se dissout que dans les acides oxydants:

$$B + 3HNO_3 = 3NO_2 + \underset{\text{acide orthoborique}}{H_3BO_3}$$

Ainsi que le silicium, le bore est soluble dans les solutions aqueuses d'alcalis avec dégagement d'hydrogène:

$$2B + 2KOH + 2H_2O = 2KBO_2 + 3H_2$$

Avec les halogènes, le bore donne à chaud des composés BX_3 (X = halogène). Les *halogénures de bore* ont la nature d'halogénures d'acide: ils fument à l'air humide en s'hydrolysant:

$$BCl_3 + 3H_2O = 3HCl + H_3BO_3$$

Les halogénures BF_3 et BCl_3 sont gazeux dans les conditions ordinaires. BBr_3 est liquide; BI_3, solide.

Une propriété importante de l'isotope ^{10}B est la faculté qu'ont ses noyaux atomiques de capter les neutrons thermiques lents qui amorcent et propagent les réactions nucléaires en chaîne. Cet isotope permet de contrôler le déroulement de la réaction en chaîne en l'arrêtant, si nécessaire. Cette aptitude à capter activement les neutrons (le noyau de l'atome de bore possède une place vacante pour 1 neutron) permet aussi d'utiliser l'isotope ^{10}B pour la protection contre la radiation neutronique.

Le rôle du bore est grand dans la sidérurgie et la métallurgie des métaux non ferreux. En ajoutant à un acier une très faible proportion de bore (0,0005 à 0,005 %), on améliore sa pénétration de trempe et, par conséquent, sa résistance. Le cuivre est additionné de bore pour absorber les gaz qui y sont dissous, ce qui améliore considérablement la qualité du cuivre. L'amélioration de la tenue à l'usure et de la réfractarité des alliages fer-métaux non ferreux additionnés de bore s'explique par la formation de borures métalliques de haute dureté et résistance.

Il serait séduisant de pouvoir remplacer les combustibles hydrocarbonés par un combustible à base de borures d'hydrogène, vu que la chaleur de combustion du bore (59 514 kJ/kg) est bien supérieure à celle du carbone (32 760 kJ/kg).

Les combustibles à base de boranes permettraient de réduire les dimensions d'un avion pour une même autonomie en distance. En élevant sa vitesse, on pourrait augmenter la charge utile et diminuer le parcours au décollage.

§ 100. Combinaisons hydrogénées du bore. Le bore ne se cobmine pas à l'hydrogène de façon directe. Les *borures d'hydrogène* * (*boranes*) sont préparés à l'aide de procédés indirects. Ainsi, l'action d'un acide sur le borure de magnésium conduit à un mélange de boranes divers où prédomine le *tétraborane* B_4H_{10}. Les borures d'hydrogène sont incolores, gazeux pour les boranes inférieurs, liquides ou solides pour les boranes lourds. Très toxiques, ils ont le plus souvent une odeur désagréable. Chimiquement, les boranes ressemblent aux silanes (hydrures de silicium). De même que les silanes, les borures

* On les appelle aussi *hydrures de bore*, ce qui est même plus correct, car le bore est moins électronégatif que l'hydrogène, si l'on se réfère à l'échelle d'électronégativités de la Commission internationale de Nomenclature. (*N.d.T.*)

d'hydrogène sont instables dans les conditions ordinaires. Le mélange de boranes issu de l'action d'acides sur le borure de magnésium, s'enflamme spontanément à l'air:

$$2B_4H_{10} + 11O_2 = 4B_2O_3 + 10H_2O$$

Comme les silanes, les boranes sont hydrolysés par l'eau en dégageant de l'hydrogène:

$$B_2H_6 + 6H_2O = 2H_3BO_3 + 6H_2$$

§ 101. Combinaisons oxygénées du bore. Le bore forme avec l'oxygène plusieurs oxydes dont le plus important est B_2O_3. L'*oxyde de bore* (III) B_2O_3 résulte de la combustion à l'air d'un bore porté à 700 °C. Pratiquement, on le prépare par calcination de l'acide orthoborique (borique):

$$2H_3BO_3 = B_2O_3 + 3H_2O$$

B_2O_3 est un corps incolore hygroscopique qui se dissout dans l'eau avec formation d'acide borique:

$$B_2O_3 + 3H_2O = 2H_3BO_3$$

L'*acide borique* H_3BO_3, substance cristalline incolore, bien soluble dans l'eau chaude, est un acide très faible ($K_d = 5{,}8 \cdot 10^{-10}$). A chaud, il perd graduellement son eau, donnant l'un après l'autre l'*acide métaborique* HBO_2, l'*acide tétraborique* $H_2B_4O_7$ et B_2O_3:

$$H_3BO_3 = HBO_2 + H_2O \quad 4HBO_2 = H_2B_4O_7 + H_2O$$
$$H_2B_4O_7 = 2B_2O_3 + H_2O$$

Trois acides correspondent donc à l'oxyde de bore (III): méta, tétra et orthoborique, le dernier étant le plus stable. Ses sels sont, par contre, moins stables que ceux des acides méta et tétraborique. Ainsi, l'action de l'hydroxyde de sodium sur une solution d'acide borique conduit non pas à l'orthoborate, mais au tétraborate de sodium:

$$2NaOH + 4H_3BO_3 = Na_2B_4O_7 + 7H_2O$$

En présence d'un excès d'alcali, le tétraborate formé se transforme en métaborate de sodium:

$$Na_2B_4O_7 + 2NaOH = 4NaBO_2 + H_2O$$

L'acidification des solutions de tétraborates ou de métaborates donne, au contraire, de l'acide orthoborique:

$$Na_2B_4O_7 + H_2SO_4 = Na_2SO_4 + H_2B_4O_7$$
$$H_2B_4O_7 + 5H_2O = 4H_3BO_3$$

On s'en sert dans la pratique pour obtenir l'acide borique.

On applique ce dernier en médecine comme désinfectant, ainsi

que pour tanner le cuir et préparer certains peintures et émaux. Parmi les sels des acides boriques, c'est le *tétraborate de sodium* $Na_2B_4O_7$ (*borax*) qui présente la plus grande valeur pratique.

On l'isole à partir de ses solutions dans l'eau sous forme de gros cristaux incolores de composition $Na_2B_4O_7 \cdot 10H_2O$. En élevant progressivement la température, on voit d'abord partir l'eau de cristallisation, après quoi le borax fond en une masse vitreuse transparente. A l'état fondu le borax réagit sur divers oxydes métalliques, donnant des sels doubles colorés de l'acide métaborique:

$$Na_2B_4O_7 + CoO = 2NaBO_2 + Co(BO_2)_2 = \underset{\text{bleu}}{Na_2Co(BO_2)_4}$$

$$Cr_2O_3 + 3Na_2B_4O_7 = \underset{\text{vert}}{Na_6Cr_2(BO_2)_{12}}$$

L'aptitude du borax fondu à dissoudre des oxydes métalliques détermine son emploi dans le brasage de métaux: on recouvre de borax l'endroit à braser et, dès qu'on y touche avec un fer à souder bien chauffé, l'oxyde métallique se dissout dans le borax, la surface métallique s'en trouve débarrassée et la brasure y adhère parfaitement. La chimie analytique utilise aussi, parfois, cette propriété du borax, pour découvrir quelques métaux dont les oxydes donnent, avec le borax, une coloration caractéristique. Le borax s'emploie également dans les glaçures appliquées sur la vaisselle en porcelaine et en faïence, dans la fabrication de verre de haute qualité, de peintures-émaux ignifuges, de savons et de détergents.

CHAPITRE XII

COMPLEXES

§ 102. Théorie de la coordination de Werner. Vers la fin du XIX[e] s., les chimistes s'aperçurent de l'existence de nombreux composés complexes, inexplicables du point de vue des notions sur la valence qui régnaient à l'époque. Ces composés furent baptisés *complexes*. En 1893, le chimiste suisse Alfred Werner formula sa théorie qui expliquait la structure et certaines caractères des complexes. C'était la théorie de la coordination (d'où l'autre nom des complexes *composés de coordination*).

On savait que le sel $CoCl_3$ (où toutes les valences de l'ion cobalt sont saturées) était capable de fixer une à six molécules d'ammoniac, formant des composés bien stables et bien caractéristiques, tel $CoCl_3 \cdot 6NH_3$. On savait aussi que les sels $Fe(CN)_3$ et KCN pouvaient se réunir en une molécule complexe, $Fe(CN)_3 \cdot 3KCN$. Une des premières définitions données aux complexes fut donc la suivante:

Le complexe est un produit de combinaison de composés simples capables d'exister individuellement.

Cette définition phénoménologique fut donnée, notamment, par Lev Tchougaïev.

Dans un complexe, tel que $CoCl_3 \cdot 6NH_3$ ou $Fe(CN)_3 \cdot 3KCN$, les caractères de ses constituants se trouvent sensiblement modifiés ou, même, ne se manifestent pas du tout. Ainsi, aucun réactif analytique connu n'indiquera la présence d'ions Co^{3+} et d'ammoniac libre dans une solution aqueuse de $CoCl_3 \cdot 6NH_3$. Dans la solution de $Fe(CN)_3 \cdot 3KCN$, on n'arrive pas à découvrir ni l'ion Fe^{3+} ni l'ion CN^-.

Le sulfate de chrome (III) et les sulfates alcalins forment, par cocristallisation à partir de leur solution dans l'eau, des sels doubles dits aluns: $M_2SO_4 \cdot Cr_2(SO_4)_3 \cdot 24H_2O$ (M = ion alcalin). Mais les aluns se dissocient en leurs constituants dès qu'on les a dissous dans l'eau: on ne les considère donc pas comme des complexes. Vu l'existence de tels composés, on rajouta à la définition ci-dessus cette précision:

Les complexes existent à l'état solide comme en solution.

La théorie de Werner portait, principalement, sur les complexes métalliques des éléments *d* (éléments des décades intercalaires). Ces derniers temps, la théorie de la coordination s'applique de plus en plus aux combinaisons des non-métaux et il existe déjà une chimie des complexes des éléments normaux (non transitionnels).

Selon la théorie de Werner, c'est l'ion métallique qui occupe la position centrale dans un complexe (l'ion cobalt (III) dans le composé $CoCl_3 \cdot 6NH_3$). On l'appelle *ion central* ou *atome central*. Autour de l'ion central sont disposés (coordinés) les *ligands* (*coordinats*) — molécules ou groupes acides:

```
┌NH3  NH3   NH3┐3+        ┌CN  CN    CN┐3-
│   \  |   /   │          │   \ |   /  │
│    CoIII     │          │   FeIII    │
│   /  |   \   │          │   / |   \  │
└NH3  NH3   NH3┘          └CH  CN    CN┘
```

La coordination des ligands autour de l'ion central est le trait distinctif des composés de coordination (complexes).

On appelle *coordinence* (*indice de coordination*) le nombre des ligands disposés autour de l'ion central. Dans les ions complexes considérés, l'hexaammine-cobalt (III) et le cyanoferrate (III), les coordinences sont égales à six. L'*ion complexe* (sphère interne d'un complexe) est constitué par l'ion central et les ligands (coordinats) qui l'entourent. En représentant un composé de coordination, on met entre crochets l'ion complexe: $[Co(NH_3)_6]^{3+}$ ou $[Fe(CN)_6]^{3-}$. Les autres constituants d'un tel composé sont disposés en dehors des crochets. Ainsi, les formules des complexes $CoCl_3 \cdot 6NH_3$ et $Fe(CN)_3 \cdot 3KCN$ s'écriront $[Co(NH_3)_6]Cl_3$ et $K_3[Fe(CN)_6]$. La charge totale des ions de la sphère externe doit être égale en valeur et contraire en signe à la charge de l'ion complexe:

$$\begin{array}{rl} Cl^- & \qquad K^+ \\ [Co(NH_3)_6]^{3+}Cl^- & \qquad K^+[Fe(CN)_6]^{3-} \\ Cl^- & \qquad K^+ \end{array}$$

Une des idées principales de la théorie de Werner consistait ce que le nombre de ligands d'un ion complexe devait égaler six ou quatre. Fait remarquable, ces coordinences se manifestaient pour des ions métalliques présentant de fortes différences de valence, de charge et de rayon. Cette généralisation contribua beaucoup à la reconnaissance de la théorie de la coordination. Cela permettait de prédire aisément la structure et les propriétés de composés nouvellement obtenus. Cependant, déjà à l'époque, on connaissait des complexes possédant une coordinence autre que six ou quatre. Tels sont, par exemple, les composés du molybdène $Na_4[Mo(CN)_8]$ ou de l'argent $[Ag(NH_3)_2]Cl$ dont les coordinences valent respectivement 8 et 2.

Il se peut que les ligands d'un ion complexe soient de nature différente, par exemple NH_3 et Cl^-. La théorie de la coordination permet de prévoir sans difficulté la structure des composés de coordination correspondants en tenant compte de la constance de l'indice de coordination. Ainsi, les composés du platine (II) sont tétracoordinés (leur coordinence est quatre). Alors les composés stœchiométriques $PtCl_2 \cdot 4NH_3$, $PtCl_2 \cdot 3NH_3$ et $PtCl_2 \cdot 2NH_3$ peuvent s'écrire comme suit: $[Pt(NH_3)_4]Cl_2$, $[Pt(NH_3)_3Cl]Cl$ et $[Pt(NH_3)_2Cl_2]$. Il est possible de poursuivre la substitution des molécules d'ammoniac de l'ion complexe par les ions chlorure suivant les réactions

$$[Pt(NH_3)_2Cl_2] + KCl = K[PtNH_3Cl_3] + NH_3$$
$$K[PtNH_3Cl_3] + KCl = K_2[PtCl_4] + NH_3$$

On voit donc que les complexes peuvent être *cationiques*, dont l'ion complexe est un cation, *anioniques* où l'ion complexe est un anion, ou *non électrolytiques*, comme $[Pt(NH_3)_2Cl_2]$.

La charge d'un ion complexe est égale à la somme algébrique des charges (degrés d'oxydation) de ses constituants. Ainsi, la charge de l'ion $[Pt^{2+}(\overset{0}{N}H_3)\bar{Cl}_3]^-$ est égale à -1 (somme algébrique $+2 + 0 + 3(-1) = -1$. Connaissant la charge de l'ion complexe, il est facile de calculer la charge (degré d'oxydation) de l'atome central. Dans le complexe $[\overset{x}{Co}(\overset{0}{N}H_3)_4(N\bar{O}_2)_2]Cl$, l'ion complexe a la charge $+1$, car le complexe entier est neutre, alors que l'ion chlorure porte la charge -1. On en déduit la somme algébrique $x + 4 \cdot 0 + + 2(-1) = +1$, d'où $x = +3$.

A l'état dissous, les complexes se comportent en électrolytes forts. Ils se dissocient complètement en cations et anions:

$$[Pt(NH_3)_4]Cl_2 \rightarrow [Pt(NH_3)_4]^{2+} + 2Cl^-$$
$$K_2[PtCl_4] \rightarrow 2K^+ + [PtCl_4]^{2-}$$

Une telle dissociation est dite *primaire*.

Mis en solution, l'ion complexe conserve son caractère d'un tout unique. Les propriétés de ses constituants (ions et molécules) diffèrent sensiblement de celles qu'ils ont à l'état non complexé. Par contre les ions « externes » ne changent pas: ceux de $[Pt(NH_3)_4]Cl_2$ sont identiques aux ions chlorure dans $CaCl_2$ et ceux de $K_2[PtCl_4]$ aux ions potassium dans K_2SO_4. La *dissociation secondaire* a lieu lorsque des ligands quittent l'ion complexe:

$$[PtCl_4]^{2-} \rightleftarrows PtCl_3^- + Cl^-$$

La dissociation secondaire s'effectue par stades, car l'ion $[PtCl_4]^{2-}$ est un électrolyte faible. Nous avons parlé des constantes d'équilibre qui caractérisent l'équilibre des solutions d'électrolytes faibles. Dans le cas des complexes, ces constantes s'appellent *constantes*

d'instabilité *. Pour le premier stade de dissociation de l'ion $[PtCl_4]^{2-}$, la constante d'instabilité a la forme:

$$k_4 = \frac{[PtCl_3^-][Cl^-]}{[PtCl_4^{2-}]}$$

La constante d'instabilité est d'autant plus faible que le complexe est plus stable (qu'il est moins dissociable). Le deuxième, le troisième et le quatrième stade de dissociation s'expriment par les équations et les constantes d'instabilité suivantes:

$$PtCl_3^- \rightleftharpoons PtCl_2 + Cl^- \qquad k_3 = \frac{[PtCl_2][Cl^-]}{[PtCl_3^-]}$$

$$PtCl_2 \rightleftharpoons PtCl^+ + Cl^- \qquad k_2 = \frac{[PtCl^+][Cl^-]}{[PtCl_2]}$$

$$PtCl^+ \rightleftharpoons Pt^{2+} + Cl^- \qquad k_1 = \frac{[Pt^{2+}][Cl^-]}{[PtCl^+]}$$

Le produit des constantes d'instabilité correspondant à chaque stade de la dissociation donne la constante totale d'instabilité d'un complexe:

$$K = k_1 k_2 k_3 k_4$$

Pour l'ion $[PtCl_4]^{2-}$, l'expression de cette constante se présente comme suit:

$$K = \frac{[Pt^{2+}][Cl^-]}{[PtCl_4^{2-}]}$$

En solution, les positions vacantes autour de l'ion central seront occupées par des molécules de solvant. La dissociation des ions complexes en solution est donc, au fond, une réaction de substitution qu'il conviendrait mieux d'écrire de la façon suivante:

$$[PtCl_4]^{2-} + H_2O \rightleftharpoons [PtCl_3H_2O]^- + Cl^-$$

$$[PtCl_3H_2O]^- + H_2O \rightleftharpoons [PtCl_2(H_2O)_2]^0 + Cl^-$$

$$[PtCl_2(H_2O)_2]^0 + H_2O \rightleftharpoons [PtCl(H_2O)_3]^+ + Cl^-$$

$$[PtCl(H_2O)_3]^+ + H_2O \rightleftharpoons [Pt(H_2O)_4]^{2+} + Cl^-$$

Parfois, en représentant de façon schématique l'équilibre dans une solution, on n'écrit pas les molécules du solvant, mais leur présence est toujours sous-entendue. On écrit donc souvent $PtCl_3^-$ à la place de $[PtCl_3H_2O]^-$ ou $PtCl_2$ à la place de $[PtCl_2(H_2O)_2]$. Cette écriture conventionnelle des particules complexes en solution a nécessité l'introduction du terme *ligandité*. Si l'indice de coordination des complexes du platine (II) demeure toujours égal à 4, la *ligandité* de $[PtCl_3H_2O]^-$ en solution vaut trois, celle de $[PtCl_2(H_2O)_2]$ deux.

* La grandeur inverse à la constante d'instabilité est dite *constante de stabilité* (ou *degré de perfection*) d'un complexe.

En phase solide, les complexes ont également tendance à conserver constant leur indice de coordination. Ainsi, lorsqu'on chauffe le composé $[Pt(NH_3)_4]Cl_2$, une molécule d'ammoniac quitte l'ion complexe :

$$[Pt(NH_3)_4]Cl_2 = [Pt(NH_3)_3]Cl_2 + NH_3$$

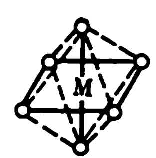
Le site qu'elle a laissé vacant sera occupé par un ion venant de la sphère externe :

$$[Pt(NH_3)_3]Cl_2 = [Pt(NH_3)_3Cl]Cl$$

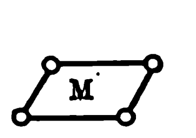
L'étape suivante de la transformation thermique peut s'écrire, sous sa forme totale, comme suit :

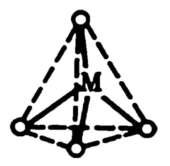
$$[Pt(NH_3)_3Cl]Cl = [Pt(NH_3)_2Cl_2] + NH_3$$

Un des mérites de la théorie de la coordination est d'avoir introduit, en chimie minérale, des représentations structurales. A l'époque où l'étude aux rayons X était encore inexistante, la théorie de la coordination avait permis de justifier la structure spatiale de plusieurs complexes connus. En se servant du principe que l'on applique à la déduction des structures stériques des composés carbonés, Werner vint à la conclusion que les complexes hexacoordinés avaient une structure octaédrique



et que les complexes tétracoordinés étaient carrés ou tétraédriques :





§ **103. Nomenclature des complexes.** La nomenclature des complexes la plus usitée est celle recommandée par l'Union internationale de Chimie pure et appliquée (IUPAC). En français, on commence par nommer l'anion, puis le cation. S'il s'agit d'un nonélectrolyte, on le désigne par un seul mot. Le nom de l'atome central est suivi de l'indication de son degré d'oxydation en chiffre romain, entre parenthèses. Un ligand neutre a le même nom que la molécule, les ligands-anions sont affectés de la terminaison *o*. On nomme d'abord les ligands négatifs, puis neutres. Le nom de la molécule d'eau coordinée se termine également par *o*. On indique le nombre

de ligands par les préfixes *di*, *tri*, *tétra*, *penta*, *hexa*, etc. Le préfixe *mono* est généralement omis. Le nom de l'ion complexe s'écrit en un mot: chlorure d'hexaammine-cobalt (III) $[Co(NH_3)_6]Cl_3$; chlorure d'aquopentaammine-cobalt (III) $[Co(NH_3)_5H_2O]Cl_3$; dibromodiammine-platine (II) $[Pt(NH_3)_2Br_2]$; trinitrotriammine-cobalt (III) $[Co(NH_3)_3(NO_2)_3]$.

Le mot *ammine* (avec deux *m*) ne s'applique qu'à l'ammoniac. Pour toutes les autres amines on n'emploie qu'un seul *m*.

Lorsque l'ion complexe est un anion, on affecte son nom de la terminaison *ate* : tétrachloropalladate (II) d'ammonium $(NH_4)_2[PtCl_4]$; pentabromoammineplatinate (IV) de potassium $K[PtNH_3Br_5]$.

Dans le cas où les ligands sont des molécules complexes et, surtout, lorsque leur nom comporte déjà des préfixes (*di*, *tri*, etc.), leur nombre est indiqué à l'aide des préfixes *bis*, *tris*, *tétrakis* et ainsi de suite, par exemple: nitrate de dichloro-bis-(éthylènediamine)-cobalt (III) $[Co(NH_2C_2H_4NH_2)_2Cl_2]NO_3$. Le nom d'un tel ligand est, usuellement, mis en parenthèses.

Lorsqu'un ligand lie deux ions centraux, on fait précéder son nom de la lettre grecque μ :

```
┌                H2                ┐
│                N                 │
│              /   \               │
│  (NH3)4Co           Co(NH3)4     │ (NO3)4 nitrate d'octoammine-μ-amido-μ-
│              \   /               │ hydroxodicobalt (III)
└                OH                ┘
```

Les ligands formant pont sont nommés en dernier lieu.

La nomenclature permet de décrire la structure spatiale des composés de coordination. On en parlera au paragraphe suivant.

§ **104. Isomérie des complexes.** On appelle isomères les composés ayant la même composition quantitative et qualitative, la même masse moléculaire, mais des propriétés chimiques et physiques différentes. Le phénomène d'isomérie a toujours joué un grand rôle dans la création et le développement des théories visant à expliquer la structure de composés chimiques. Les faits expérimentaux qui témoignaient de l'existence de composés isomères avaient beaucoup contribué à fonder la théorie de la coordination.

On dénombre plusieurs types d'isomérie. Nous n'en considérerons que les plus répandus.

Isomérie géométrique. La possibilité d'une isomérie géométrique des composés de coordination découlait logiquement des représentations spatiales. Si l'on admet que les composés hexacoordinés ont la forme d'un octaèdre, il s'ensuit que les complexes de composition MA_4X_2 formeront des couples d'isomères, dont on peut

représenter la structure de la façon suivante :

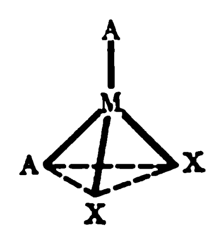


isomère cis isomère trans

Cis veut dire « à côté » et *trans*, signifie « de part et d'autre ». En effet, dans l'isomère *cis* les deux ligands X se trouvent l'un à côté de l'autre, alors que dans l'isomère *trans* ils sont disposés de part et d'autre du plan de la molécule.

La nomenclature reflète la structure géométrique des complexes. On écrit, par exemple, *cis*-$[Cr(NH_3)_4Cl_2]Cl$ ou *trans*-$K[Co(NH_3)_2 \times \times (NO_2)_4]$.

L'existence de deux corps isomères de la composition $[Pt(NH_3)_2Cl_2]$ a permis à Werner d'attribuer aux complexes du platine (II) une structure plane-carrée. En effet, la disposition tétraédrique des ligands autour de l'atome central ne laisse aux composés de composition $[MA_2X_2]$ qu'une seule forme possible:



Aucun déplacement des ligands A ou X ne modifiera cette structure géométrique. Par contre, les complexes MA_2X_2 possédant une structure plane-carrée peuvent présenter deux arrangements différents:



isomère cis isomère trans

Isomérie des hydrates. L'exemple classique d'une telle isomérie est le cas des cristallohydrates de $CrCl_3$. La composition $CrCl_3 \cdot 6H_2O$ répond à trois composés qui diffèrent les uns des autres par leur couleur et leur conductivité: $[Cr(H_2O)_6Cl_3]$, $[Cr(H_2O)_5Cl]Cl_2 \cdot H_2O$, $[Cr(H_2O)_4Cl_2]Cl \cdot 2H_2O$. Ces différences sont dues à la disposition des molécules d'eau (tantôt à l'intérieur du complexe, tantôt, en partie, sous forme d'eau de cristallisation).

Un autre exemple caractéristique de cette isomérie est fourni par les complexes $[Co(NH_3)_5NO_3](NO_3)_2 \cdot H_2O$ et $[Co(NH_3)_5H_2O] \times$ $\times (NO_3)_3$. Il est établi que, suivant les conditions, le cristallohydrate peut se transformer en aquo-complexe ou inversement.

§ 105. Règle des cycles de Tchougaïev. Effet de chélation. On connaît depuis longtemps des complexes comportant des ligands dont la capacité de coordination est supérieure à l'unité. On a remarqué il y a longtemps la stabilité particulière des complexes que l'éthylènediamine forme avec le cobalt et le platine.

L'éthylènediamine $NH_2CH_2CH_2NH_2$ renferme deux groupes amine: elle occupe donc deux sites de coordination. La diéthylènetriamine $NH_2CH_2CH_2NHCH_2CH_2NH_2$ en possède trois, pouvant occuper trois sites de coordination. Suivant le nombre de sites qu'ils occupent, les ligands sont *monodentés*, *bidentés*, *tridentés*, et ainsi de suite. Notons qu'un ligand polydenté peut participer à la coordination avec une partie seulement de ses groupes fonctionnels.

Naturellement, les groupes fonctionnels capables de former des liaisons de coordination avec l'ion métallique peuvent être différents. Ainsi la glycine (glycocolle) NH_2CH_2COOH est un bon ligand bidenté. Elle occupe un site de coordination avec son groupe amine et un autre avec son carboxyle déprotoné:

$$\begin{array}{ccccccc} O & & & & NH_2 & & \\ & C - O & & & & & \\ CH_2 & & & Pd & & & CH_2 \\ & & & & O - C & & \\ & NH_2 & & & & & O \end{array}$$

Dans ce complexe, la glycine a donc à la fois le caractère d'un ligand neutre et celui d'un reste acide. De tels ligands forment souvent des composés non électrolytiques, peu solubles ou bien faciles à extraire à l'aide de solvants peu polaires. Ces complexes ont trouvé un large usage en chimie analytique.

En 1906, Tchougaïev publie une monographie où l'on trouve, pour le moins, deux découvertes de taille à enrichir la science chimique mondiale: c'est, premièrement, l'énoncé de la règle des cycles et, deuxièmement, la description d'une détermination sensible du nickel à l'aide de la diméthylglyoxime.

La règle des cycles s'énonce comme suit:

Les complexes dont les ligands forment un cycle fermé, sont plus stables que leurs analogues ne comportant pas de cycle. Les cycles les plus stables sont ceux à cinq et à six chaînons.

Ainsi, des deux ions complexes analogues

$$\left[\begin{array}{ccc} CH_2-NH_2 & & NH_2-CH_2 \\ | & \searrow \quad \swarrow & | \\ | & Cu & | \\ | & \nearrow \quad \nwarrow & | \\ CH_2-NH_2 & & NH_2-CH_2 \end{array}\right]^{2+} \quad \text{et} \quad \left[\begin{array}{ccc} CH_3NH_2 & & NH_2CH_3 \\ & \searrow \quad \swarrow & \\ & Cu & \\ & \nearrow \quad \nwarrow & \\ CH_3NH_2 & & NH_2CH_3 \end{array}\right]^{2+}$$

c'est le complexe à éthylènediamine qui est le plus stable, car il renferme des ligands à chaîne fermée (cycle pentagonal).

La *réaction de Tchougaïev* est bien connue en chimie analytique. Elle permet une détermination qualitative et quantitative des ions nickel (II) en solution par emploi d'un réactif organique, la diméthylglyoxime:

$$\begin{array}{c} CH_3-C-C-CH_3 \\ \quad\ \ \| \quad \| \\ HO-N \quad N-OH \end{array}$$

Le nickel (II) forme un complexe de couleur vive par interaction avec deux molécules de diméthylglyoxime dont chacune a perdu un proton:

```
                 H.
        CH3    O   ·O      CH3
           \  /      \    /
            C=N        N=C
            |   \    /   |
            |    Ni      |
            |   /    \   |
            C=N        N=C
           /   \      /   \
        CH3     O··  O     CH3
                   N
```

La stabilité de ce complexe est assurée par deux groupements cycliques pentagonaux. Aujourd'hui, on sait qu'en plus des deux cycles pentagonaux formés par les azotes oximiques et l'ion nickel, le complexe en question possède deux cycles hexagonaux supplémentaires, formés à l'aide de liaisons hydrogène.

Tchougaïev a eu le mérite d'avoir lié, pour la première fois, la nature et la stabilité des complexes à un groupement atomique concret du ligand organique. Ces idées sont à l'origine de nombreuses études relatives à la synthèse et à l'emploi analytique des réactifs organiques et des *complexones* *. Il est bien naturel que les ligands aptes à former plusieurs cycles avec un même ion métallique, possèdent un pouvoir complexant particulièrement élevé. Les complexones et la plupart des réactifs analytiques organiques donnent avec les ions métalliques des complexes polycycliques.

Des données quantitatives sur une meilleure stabilité des complexes à ligands polydentés par rapport aux monodentés n'ont été obtenues que vers les années 1940: il s'agissait des valeurs des constantes d'instabilité des complexes correspondants.

Les cycles formés par les ligands coordinés autour d'un ion métallique ont été baptisés *chélates* (ce qui veut dire « pince »). Aujourd'hui, on appelle *chélates* ou *composés chélatés* les complexes qui renferment de tels cycles. Par *effet de chélation* on entend la différence de stabilité entre les composés chélatés et les composés analogues sans cycles. Ces termes et ces notions sont d'un usage très fréquent dans la littérature chimique.

---

* On appelle *complexones* les corps organiques à plusieurs groupes fonctionnels dans la molécule. En agissant sur un ion métallique, elles forment plusieurs cycles à la fois. Parmi les complexones les plus répandues figure l'acide éthylènediaminetétracétique (EDTA):

$$\begin{array}{ccc} HOOC-CH_2 & & CH_2-COOH \\ & \diagdown N-CH_2-CH_2-N \diagup & \\ HOOC-CH_2 \diagup & & \diagdown CH_2-COOH \end{array}$$

§ **106. Liaison chimique dans les complexes.** Il existe plusieurs théories décrivant la liaison chimique dans les composés de coordination, dont celle des liaisons de valence présente le mérite d'être concrète et simple, quant à ses principes fondamentaux. Nous ne considérerons donc que cette théorie.

L'interaction donneur-accepteur entre les ligands et l'atome central joue un rôle important dans la formation d'un composé de coordination. C'est l'ion métallique qui est, le plus souvent, accepteur, car il possède des orbitales vacantes. Les éléments des décades intercalaires (éléments *d*) doivent être particulièrement riches en orbitales vacantes, si l'on tient compte de leurs orbitales *d*.

Certaines définitions des complexes reflètent directement le rôle important de l'interaction donneur-accepteur entre l'atome central et les ligands. Ainsi, selon le chimiste soviétique Nekrassov, les complexes sont les composés qui se forment à partir de leurs constituants, sans qu'il y ait apparition de nouveaux doublets électroniques. D'autres chimistes appellent composé de coordination le produit d'association d'un ion métallique et d'un donneur d'électrons.

La théorie des liaisons de valence se fonde pour beaucoup sur la conception d'hybridation des orbitales atomiques que l'on doit essentiellement, comme nous l'avons déjà dit, à Pauling. Cette conception permet d'interpréter les formules structurales d'une manière simple, en termes de la méthode des liaisons de valence (v. § 22).

Examinons la structure de l'ion complexe $[Ag(NH_3)_2]^+$ du point de vue de la méthode LV. L'ion argent a la configuration électronique suivante:

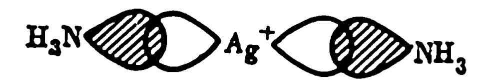
	4d					5s	5p		
Ag^+	↓↑	↓↑	↓↑	↓↑	↓↑				

Cet ion possède sur sa couche de valence des orbitales vides qui se comportent en accepteurs de paires d'électrons:

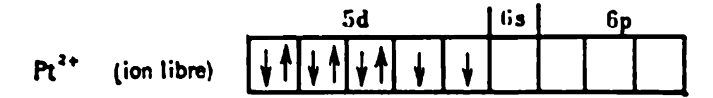
	4d					5s	5p		
Ag^+	↓↑	↓↑	↓↑	↓↑	↑↓	↑	↑		
						NH_3	NH_3		

Les orbitales 5*s* et 5*p* de l'ion Ag^+ forment deux orbitales hybrides *sp*. Le recouvrement des orbitales de l'atome central avec les orbitales des molécules d'ammoniac peut être représenté comme

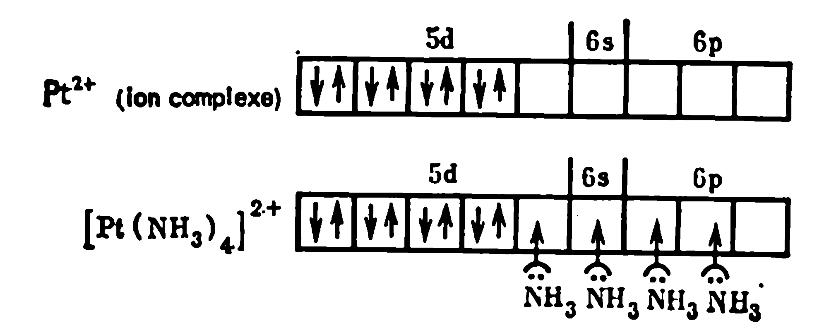
suit :



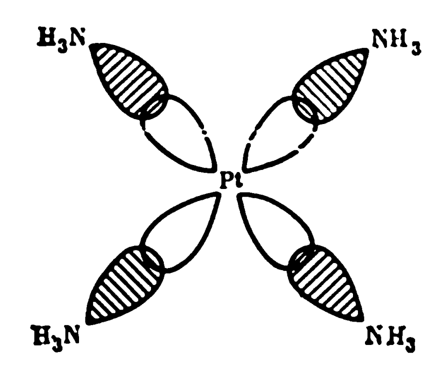
On traite de façon analogue la structure de l'ion complexe $[Pt(NH_3)_4]^{2+}$:



Pour former des liaisons solides, il est énergétiquement avantageux de libérer une des orbitales 5*d* par appariement d'électrons

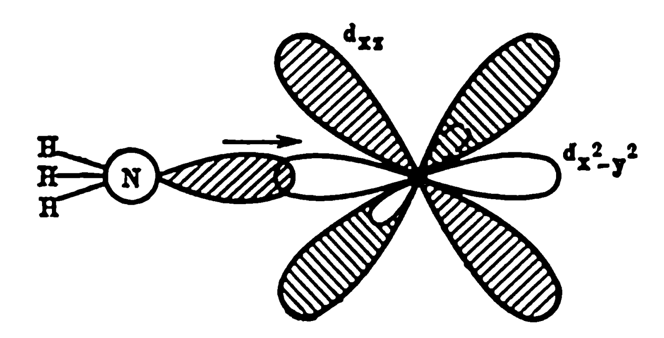


Une orbitale 5*d*, une orbitale 6*s* et deux orbitales 6*p* donnent quatre orbitales hybrides dsp^2. Ces orbitales étant orientées vers les sommets d'un carré, la configuration de l'ion complexe est plane-carrée :

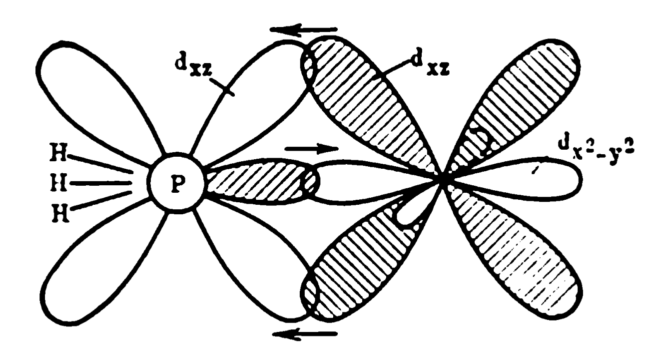


Le ligand dont l'atome donneur possède, dans sa couche de valence, des doublets d'électrons et des orbitales vacantes, peut être à la fois donneur et accepteur. Supposons que dans un atome métallique l'orbitale $d_{x^2-y^2}$ est vacante et l'orbitale d_{xz} est remplie. Au cours de l'interaction atome de métal — molécule d'ammoniac, le doublet de l'ammoniac s'installe sur l'orbitale $d_{x^2-y^2}$ vacante du

métal. Une liaison simple du type donneur-accepteur se forme entre l'atome d'azote et l'atome métallique:



Dans la molécule de phosphine PH_3, l'atome de phosphore dispose, en plus d'un doublet électronique non partagé, d'orbitales *d* vacantes. Cela permet au phosphore de former avec un atome métallique une liaison donneur-accepteur ordinaire (phosphore → métal), ainsi qu'une seconde liaison (métal → phosphore) qui résulte du déplacement du nuage électronique de l'orbitale d_{xz} du métal vers l'orbitale analogue vacante de l'atome de phosphore:



Cette dernière liaison qui appartient également au type donneur-accepteur, est souvent appelée *liaison π dative*. Les orbitales *p* peuvent également fournir des liaisons datives. Mais les orbitales *d*, suite à leur orientation spatiale favorable, assurent un meilleur recouvrement et, par conséquent, des liaisons plus résistantes.

CHAPITRE XIII

MÉTAUX

§ **107. Généralités.** Il y a bien longtemps déjà, on divisait les corps simples en métaux et non métaux. On considérait comme métaux les substances malléables, à éclat « métallique ». Lomonossov écrivait dans son ouvrage « Principes de la métallurgie »: « On appelle métal un corps clair, dont le forgeage est possible. » Au fur et à mesure que la chimie se développait, on trouva beaucoup d'autres caractères distinctifs inhérents aux métaux. Une diagonale tracée du bore à l'astate sépare la classification périodique en non-métaux (en haut et à droite, excepté les éléments des sous-groupes secondaires) et en métaux (en bas et à gauche). Les éléments situés au voisinage de cette diagonale, tels Al, Ti, Ga, Nb, Sb, . . ., présentent des propriétés intermédiaires. Soulignons qu'une limite nette entre métaux et non-métaux n'existe pas. Certains éléments (Te, As, Sb, Ge) se comportent tantôt comme métaux, tantôt comme non-métaux, suivant les conditions auxquelles ils sont soumis.

Tous les métaux, à l'exception du mercure, sont solides dans les conditions ordinaires. Ils sont opaques et possèdent l'« éclat métallique » qui provient de leur faculté de réfléchir les rayons lumineux tombant sur leur surface. Cette faculté est particulièrement marquée chez l'argent et l'indium: ces deux métaux servent donc à confectionner des miroirs ordinaires, ainsi que des miroirs pour projecteurs, phares, etc. Les métaux ne gardent leur éclat que tant qu'ils sont une masse compacte. A l'état finement dispersé, la plupart des métaux perdent leur éclat en devenant tout noirs. Les métaux qui réfléchissent dans une mesure à peu près égale tous les rayons lumineux du spectre visible, possèdent une couleur blanc argent. L'aluminium et le magnésium gardent leur éclat même réduits en poudre. L'aptitude à réflechir les ondes radio conditionne leur emploi dans la radiodétection (repérage d'objets de toutes sortes dans l'air, sur l'eau et sur le sol).

Les vapeurs des sels volatils de certains métaux confèrent à la flamme d'un brûleur des colorations caractéristiques: violette pour

le potassium, jaune pour le sodium, rouge pour le strontium, rouge-orange pour le calcium : c'est de là que partent les diverses méthodes d'analyse spectrale qualitative et quantitative.

Tous les métaux conduisent la chaleur et l'électricité. Les meilleurs conducteurs sont l'argent, le cuivre et l'aluminium. La conductivité électrique des métaux dépend de la température : elle baisse lorsque la température augmente. Les métaux présentant une bonne conductivité électrique sont en même temps de bons conducteurs de la chaleur.

Les métaux se caractérisent par certaines propriétés précieuses : ductilité, élasticité, résistance mécanique. Ils peuvent changer leur forme sous pression, sans se détruire. Cette propriété des métaux permet de les laminer ou de les étirer en fil. La résistance et la ductilité des métaux sont fonction de la température : lorsque la température augmente, la résistance diminue et la ductilité croît. Les métaux diffèrent nettement les uns des autres par leur dureté. Ainsi, le potassium et le sodium sont des métaux mous (on peut les couper avec le couteau). Le chrome est presque aussi dur que le diamant : il laisse des traces sur le verre. La température de fusion et la densité des métaux varient, aussi, très considérablement. C'est le mercure qui a le point de fusion le plus bas (—38,87 °C), tandis que le tungstène fond à 3370 °C. La densité du lithium est égale à 590 kg/m³ et celle de l'osmium à 22 480 kg/m³. Le comportement vis-à-vis d'un champ magnétique varie également suivant les métaux. On distingue dans ce cas trois groupes de métaux :

métaux ferromagnétiques qui s'aimantent sous l'action d'un champ magnétique faible (fer, cobalt, nickel et gadolinium) ;

métaux paramagnétiques qui ne s'aimantent que faiblement (aluminium, chrome, titane et la plupart des lanthanides) ;

métaux diamagnétiques qui ne sont pas attirés par un aimant et qui en sont même légèrement repoussés (bismuth, étain, cuivre, etc.).

A l'état libre, 82 éléments sur 104 possèdent des propriétés physiques générales caractéristiques des métaux. Il est naturel de supposer que les atomes de ces éléments présentent des analogies de structure. Les atomes des éléments des sous-groupes principaux des groupes I à III portent peu d'électrons sur leur niveau énergétique périphérique (1-3) et, tendant à recouvrer un état plus stable (la structure des atomes des gaz rares), abandonnent assez facilement ces électrons en devenant des ions positifs. Cette particularité conditionne la structure originale du réseau cristallin des métaux, constituée d'ions positifs et d'atomes neutres occupant les nœuds du réseau. Entre les nœuds on trouve des électrons qui n'appartiennent à aucun atome déterminé. Les faibles dimensions des électrons leur permettent de se déplacer plus ou moins librement à l'intérieur du cristal métallique, en passant d'un atome ou ion à un autre atome ou ion. Lorsque ces électrons se rapprochent suffisamment d'un

ion, on assiste à la formation d'un atome neutre qui ne tarde pas à se décomposer de nouveau en ions et électrons. Le cristal métallique présente donc un certain équilibre

$$Me^{n+} + ne \rightleftarrows Me^0$$

où n est la multiplicité de la charge ionique.

Les propriétés caractéristiques des métaux découlent de leur structure. Les électrons remplissant l'espace interatomique réfléchissent les rayons lumineux, d'où l'opacité et l'éclat du métal. En

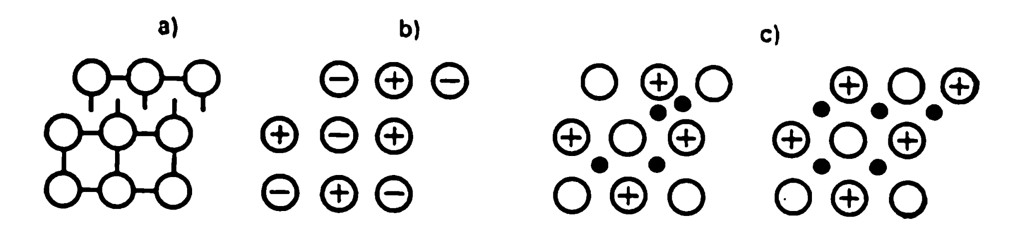


Fig. 68. Déplacement des couches dans les réseaux crsitallins atomique (a), ionique (b) et métallique (c) sous l'effet d'une action mécanique appliquée à un corps solide

se déplaçant à l'intérieur du réseau cristallin, les électrons assurent le transport de l'énergie calorifique entre les couches chauffées et froides. Le mouvement chaotique des électrons est régularisé par l'action d'une tension électrique appliquée: ainsi le métal conduit l'électricité. Une élévation de la température du métal fait croître les amplitudes des vibrations des atomes et des ions qui occupent les nœuds du réseau spatial. Cela gêne le déplacement des électrons et la conductivité électrique baisse.

Une propriété bien précieuse des métaux consiste à pouvoir se déformer sans destruction, tandis que les solides à réseau atomique ou ionique (diamant, chlorure de sodium et autres) sont détruits par martelage. Lorsqu'on soumet à un effort mécanique un solide à réseau atomique, ses différentes couches se déplacent les unes par rapport aux autres, se détachant par suite de la rupture des liaisons covalentes. La rupture des liaisons dans un réseau ionique provoque une répulsion réciproque des ions à charges de même nom. Bien qu'une contrainte mécanique fait déplacer les différentes couches du réseau spatial des métaux, leur cohésion est conservée, car les électrons peuvent toujours se redistribuer (fig. 68).

§ 108. Propriétés chimiques des métaux. Les métaux cèdent plus ou moins facilement les électrons de la couche périphérique, en formant des ions à charge positive. A la différence des non-métaux, les atomes métalliques ne fixent pas des électrons pour devenir des

ions négatifs. Cela permet de les considérer comme éléments électropositifs et réducteurs. L'aptitude à céder des électrons varie d'un métal à un autre. Un métal cède des électrons au cours des réactions chimiques d'autant plus facilement (son pouvoir réducteur est d'autant plus élevé) que son atome en possède moins sur son niveau énergétique externe. Ainsi, les métaux du sous-groupe principal du groupe I, dont les atomes ne portent qu'un seul électron sur le niveau périphérique, sont les réducteurs les plus énergiques. L'aptitude des atomes métalliques à céder des électrons est particulièrement manifeste dans les réactions de déplacement réciproque de métaux de leurs sels en solution. Ainsi, le fer se dissout aisément dans une solution de sulfate de cuivre en réduisant les ions cuivre:

$$\underset{}{Fe} \xrightarrow{-2e} + \; CuSO_4 = \overset{+2}{Fe}SO_4 + \overset{0}{Cu}$$

Nombreux sont les métaux qui déplacent l'hydrogène des acides. Presque tous les métaux réagissent sur l'oxygène de l'air. Beaucoup donnent cette réaction dans les conditions ordinaires, surtout en présence d'humidité. Certains métaux ne sont oxydés par l'oxygène de l'air qu'à température élevée et quelques-uns ne le sont pas même à très haute température. Dans ce dernier cas, il s'agit des métaux dits nobles: or, platine, palladium et autres. On ne peut obtenir les oxydes de ces métaux que par voie indirecte.

Les métaux les plus actifs (alcalins et alcalinoterreux) agissent sur l'eau même dans les conditions ordinaires. On peut juger de l'activité d'un métal en considérant son potentiel normal d'électrode (v. p. 126). Les métaux peu actifs (Cu, Hg, Ag, Au, etc.) ont des potentiels d'électrode positifs, alors que les potentiels des métaux plus actifs sont négatifs.

Voici les valeurs des potentiels d'électrode de quelques métaux (en V):

← Augmentation du pouvoir réducteur des atomes métalliques

Li	Cs	K	Ca	Na	Mg	Al	Zn	Fe
−3,04	−3,01	−2,92	−2,87	−2,71	−2,37	−1,66	−0,76	−0,44
Li^{+}	Cs^{+}	K^{+}	Ca^{2+}	Na^{+}	Mg^{2+}	Al^{3+}	Zn^{2+}	Fe^{2+}

Augmentation du pouvoir oxydant des ions métalliques →

Suite

← Augmentation du pouvoir réducteur des atomes métalliques

Ni	Sn	Pb	H_2	Cu	Ag	Hg	Au
−0,25	−0,14	−0,13	0,00	0,34	0,80	0,86	1,50
N^{2+}	Sn^{2+}	Pb^{2+}	$2H^+$	Cu^{2+}	Ag^+	Hg^{2+}	Au^{3+}

Augmentation du pouvoir oxydant des ions métalliques →

La série de tensions fournit une idée de l'ordre suivant lequel les ions métalliques se déchargent au cours de l'électrolyse. Ainsi, les ions cuivre sont beaucoup plus faciles à décharger que les ions fer. La série de tensions permet également de juger de l'aptitude des métaux à se dissoudre dans les acides et à déplacer les autres métaux de leurs sels en solution. La série de tensions caractérise le pouvoir réducteur des métaux et le pouvoir oxydant de leurs ions. Le pouvoir réducteur d'un métal est d'autant plus élevé et le pouvoir oxydant de ses ions l'est d'autant moins que la valeur algébrique de son potentiel est plus basse. Parmi les métaux figurant ci-dessus, le lithium métallique est le réducteur le plus fort et l'or, le plus faible. Inversement, Li^+ est l'oxydant le plus faible et Au^{3+}, l'oxydant le plus fort.

Il ne faut pas oublier que la série de tensions ne permet de juger du pouvoir réducteur ou de l'activité chimique des métaux que dans le cas des réactions d'oxydoréduction se déroulant en milieu aqueux. « A sec », le césium est notablement plus actif que le lithium. Ainsi, le césium s'enflamme spontanément à l'air, ce qui n'est pas le cas pour le lithium. Dans les réactions, le sodium est plus actif que le calcium. Cela est conforme à leurs situations respectives dans la classification périodique. Pourtant, en milieu aqueux, le pouvoir réducteur du sodium est inférieur à celui du calcium, si l'on en juge d'après leurs tensions rédox. Bien que Cs^+ et Li^+ aient les mêmes charges, le rayon de Li^+ est considérablement moins important (l'ion lithium ne renferme qu'une seule couche électronique, tandis que l'ion césium en possède cinq). Voilà pourquoi l'attraction exercée sur les molécules polaires d'eau par un ion lithium se trouvant à la surface du métal est plus forte que celle exercée par un ion césium. Cela favorise la dissolution du lithium. Par conséquent, la variation du pouvoir réducteur de ces métaux en milieu aqueux ne correspond pas à la variation de leur activité à l'air.

Il découle des valeurs des potentiels d'électrode que tous les métaux situés à gauche de l'hydrogène dans la série de tensions doi-

vent le déplacer des acides dilués. Pourtant, en pratique, ce déplacement ne se réalise pas toujours. Le plomb ne se dissout pas dans l'acide sulfurique dilué, bien qu'il précède l'hydrogène dans la série de tensions. La réaction débute suivant le schéma

$$Pb + H_2SO_4 \rightarrow PbSO_4 + H_2\uparrow$$

mais ne dure pas longtemps, car le plomb métallique se revêt d'une couche protectrice de sel $PbSO_4$, peu soluble, qui interdit l'accès de la surface du plomb aux ions hydrogène.

L'activité chimique considérable des métaux (susceptibilité à l'oxydation par l'oxygène de l'air, interaction avec l'eau et les acides, ainsi que, pour certains métaux, avec les alcalis, interaction avec des solutions de sels) fait que les métaux ne se rencontrent dans l'écorce terrestre que, principalement, à l'état combiné: oxydes, sulfures, sulfates, chlorures, carbonates.

On ne trouve à l'état libre que les métaux situés à droite de l'hydrogène dans la série de tensions (argent, mercure, or, platine et certains autres). Ces métaux (tel l'or) peuvent être tirés des roches par voie mécanique.

§ 109. Extraction des métaux de leurs minerais. La plupart des métaux sont produits par traitement chimique approprié de leurs composés faisant partie des roches (minerais).

On appelle *minerai* une formation minérale naturelle qui contient des métaux en telles combinaisons et concentrations qui justifient, techniquement et économiquement, l'extraction des métaux purs. Les minerais dont on n'extrait qu'un seul métal, sont appelés *simples* ou *monométalliques* (minerai de fer). Les minerais fournissant plusieurs métaux sont dits *complexes*, tels les minerais plombo-zincifères. Des minerais complexes on tire parfois des métaux rares.

On distingue, de plus, des groupes de minerais suivant l'oxydant auquel le métal s'y trouve combiné. D'après ce critère les minerais sont subdivisés en oxydés, carbonatés, phosphatés, silicatés, alumosilicatés, sulfurés, halogénés. Les *minerais oxydés simples* sont constitués par des minéraux tels que le *rutile* TiO_2, la *pyrolusite* MnO_2, la *cassitérite* SnO_2.

Outre les minerais oxydés simples, on rencontre dans la nature des *minerais oxydés composés* qui comportent des combinaisons de deux oxydes, dont l'un à caractère basique et l'autre à caractère amphotère ou acide. Ainsi, la magnétite (ferroferrite) Fe_3O_4 est constituée d'un oxyde basique, FeO, et d'un oxyde amphotère, Fe_2O_3. Par conséquent, Fe_3O_4 ou $\overset{+2}{Fe}O \cdot \overset{+3}{Fe_2}O_3$ est un oxyde mixte qui est en même temps un sel : $FeO + Fe_2O_3 \rightarrow \overset{+2}{Fe}(\overset{+3}{Fe}O_2)_2$. Le minerai oxydé composé qui renferme le minéral $Fe(CrO_2)_2$ ou $FeO \cdot Cr_2O_3$ (*chromite*) fournit l'exemple d'un autre oxyde salin (sel de l'acide chromeux).

Les combinaisons oxyde métallique-oxyde non métallique que l'on rencontre dans la nature, sont aussi des sels d'acides déterminés ($CaO \cdot CO_2$ ou $CaCO_3$ par exemple).

Les *minerais carbonatés* comportent des oxydes métalliques combinés à l'oxyde de carbone (IV): $MeO \cdot CO_2$. Dans cette catégorie, on trouve les minerais constitués de minéraux tels que la *magnésite* $MgCO_3$, la *sidérite* (*fer spathique*) $FeCO_3$, la *malachite* $CuCO_3 \cdot Cu(OH)_2$.

Les *roches sulfatées* et *phosphatées* qui comportent des sels des acides sulfurique et phosphorique, ne sont pratiquement pas utilisées pour obtenir des métaux, car là il est très difficile d'extraire le métal pur (il renfermera toujours du soufre ou du phosphore qui ont un effet négatif sur la qualité du métal).

Les *roches silicatées* et *alumosilicatées* contenant des sels d'acides polysiliciques, se caractérisent par leur stabilité remarquable. On n'en extrait que les métaux que l'on ne trouve pas dans la nature sous forme d'oxydes ou de sels d'autres acides.

Les *minerais sulfurés* comportent des sulfures et des polysulfures. Ces minerais sont constitués par les minéraux tels que la *pyrite* FeS_2, la *chalcopyrite* (*pyrite à cuivre*) $CuFeS_2$, la *sphalérite* (*blende de zinc*) ZnS, la *galène* (*plomb sulfuré* ou blende cristallisée) PbS.

Dans les *minerais halogénés*, on trouve le plus souvent des sels de l'acide chlorhydrique: l'*halite* (*sel gemme* ou *chlorure de sodium*) $NaCl$, *la sylvine* KCl, la *carnallite* $KCl \cdot MgCl_2 \cdot 6H_2O$. On en extrait des métaux légers.

C'est le processus de réduction qui permet d'isoler les métaux de leurs combinaisons contenues dans les minerais:

$$Me^{n+} + ne \rightarrow Me^0 \text{ (Me = métal)}$$

Les procédés dont on se sert pour obtenir un métal à l'état libre à partir de ses minerais naturels, sont divers.

1° *Méthode pyrométallurgique*. C'est la réduction des métaux combinés à température élevée, à l'aide de charbon, d'oxyde de carbone (IV), d'aluminium ou d'hydrogène. On utilise la calcination en présence de carbone pour réduire l'étain de la cassitérite SnO_2 ou le cuivre de la cuprite Cu_2O:

$$SnO_2 + 2C = Sn + 2CO \qquad Cu_2O + C = 2Cu + CO$$

Les minerais sulfurés sont calcinés « en vase ouvert » et puis réduits à l'aide du charbon:

$$2ZnS + 3O_2 = 2ZnO + 2SO_2 \qquad ZnO + C = Zn + CO$$

Dans le cas des minerais carbonatés, les métaux sont extraits également par carbonisation en présence de charbon, car ces minerais se décomposent à chaud, donnant des oxydes. Ces derniers se réduisent par l'action du charbon:

$$MeCO_3 = MeO + CO_2 \qquad MeO + C = Me + CO$$

Cependant, le charbon (coke) ne réduit que les métaux dont les carbures ne sont pas très stables. Dans le cas contraire, on emploie l'hydrogène :

$$WO_3 + 3H_2 = W + 3H_2O$$
$$MoO_3 + 3H_2 = Mo + 3H_2O$$

L'extraction de tels métaux est également possible par *métallothermie*: réduction d'un métal oxygéné par un métal plus actif, ayant une plus grande affinité pour l'oxygène. Dans ce cas, on utilise souvent l'aluminium dont l'oxyde se forme en dégageant une grande chaleur ($4Al + 3O_2 = 2Al_2O_3 + 1676$ kJ/mol). Seuls le béryllium, le magnésium et le calcium sont supérieurs à l'aluminium sous ce rapport.

Lorsque l'aluminium réagit sur un oxyde métallique présentant une moindre chaleur de formation, la chaleur dégagée au cours de la réaction est suffisante pour réduire le métal oxydé:

$$Cr_2O_3 + 2Al = 2Cr + Al_2O_3$$
$$3MnO_2 + 4Al = 3Mn + 2Al_2O_3$$

Un bon rendement en métal réduit est atteint lorsque la chaleur dégagée au cours de la réduction est de l'ordre de 2310 kJ par kilogramme de charge. Cette chaleur assure la fusion du métal et de la charge.

2° *Méthode hydrométallurgique* qui consiste à extraire les métaux à partir de leurs minerais à l'aide de réactifs (H_2SO_4, KCN, etc.) donnant des combinaisons solubles dans l'eau. Les solutions obtenues sont ensuite traitées de façon à en isoler le métal à l'état libre. Ainsi, au cours du traitement à l'acide sulfurique dilué d'un minerai renfermant CuO, le cuivre passe en solution sous forme de sulfate :

$$CuO + H_2SO_4 = CuSO_4 + H_2O$$

Puis, on l'en extrait soit par électrolyse, soit en le déplaçant du sulfate par le fer :

$$CuSO_4 + Fe = Cu + FeSO_4$$

On utilise la même méthode pour préparer l'argent, le zinc, le cadmium, le molybdène, l'uranium.

3° *Electrothermie* qui consiste à réduire les métaux légers actifs (tels que K, Na, Ca, Mg, Al) des chlorures, oxydes ou hydroxydes fondus par l'intermédiaire du courant électrique (électrolyse). L'électrolyse sert également à purifier certains métaux.

On voit donc que tous les procédés d'obtention des métaux à partir de leurs combinaisons sont basés sur des processus d'oxydoréduction.

§ **110. Alliages.** Les métaux purs ont beaucoup moins d'applications pratiques que leurs *alliages*. Cela est lié au fait que les alliages ont souvent de meilleures caractéristiques techniques que les métaux purs. Ainsi, le laiton (alliage de cuivre et de zinc) est sensiblement plus dur que le cuivre ou le zinc. En règle générale, les alliages fondent plus bas que les métaux de départ. Les points de fusion respectifs du sodium et du potassium valent 97,5 et 62,3 °C, alors que l'alliage comportant 56 % (massiques) de Na et 44 % (massiques) de K, fond à 19 °C. De même, les résistivités électriques des alliages et des métaux qui les constituent présentent des écarts considérables. Si la résistance spécifique du nickel est égale à $7 \cdot 10^{-6}$ et celle du chrome à $15 \cdot 10^{-6}$, sa valeur atteint $110 \cdot 10^{-6}$ Ω·cm pour le nichrome, alliage qui comporte 80 % (massiques) de Ni et 20 % (massiques) de Cr. L'industrie utilise aujourd'hui un grand nombre d'alliages très divers à caractéristiques définies d'avance, obtenus à partir d'une quarantaine d'éléments chimiques en différentes combinaisons et proportions.

La possibilité même d'obtenir des alliages découle de la faculté qu'ont les métaux fondus de se dissoudre l'un dans l'autre et de former des mélanges en se solidifiant après refroidissement. Les cas typiques suivants sont alors possibles.

1° Les métaux fondus sont miscibles entre eux en toutes proportions en se dissolvant l'un dans l'autre de façon illimitée. C'est le cas des métaux à réseaux cristallins de même type, ainsi que de ceux dont les atomes ont des dimensions voisines. Le refroidissement de tels mélanges conduit à la formation de solutions solides. Ce sont Ag-Cu, Cu-Ni, Mn-Fe, Ag-Au, Pt-Au, par exemple.

2° Les métaux fondus sont miscibles en toutes proportions, mais la masse solide qu'on obtient après refroidissement est constituée de petits cristaux de chaque métal formant alliage. Ces cristaux sont facilement observables à l'aide d'un microscope. Ce phénomène est caractéristique des alliages Pb-Sn, Bi-Cd, Ag-Pb par exemple. Ces alliages hétérogènes ne sont pas des solutions solides.

3° Mélangés, les métaux fondus entrent en réaction donnant des combinaisons chimiques dites *intermétalliques*. C'est le cas, par exemple, des métaux Cu et Zn, Zn et Hg, Ag et Zn, Na et Pb. Généralement, les métaux ainsi combinés n'ont pas la même valence que dans leurs combinaisons avec des non-métaux (Cu_3Sn, Zn_3Hg, Ag_2Zn_3).

A chacun des types d'alliages ci-dessus répond une structure déterminée du réseau cristallin. Dans le réseau cristallin d'une solution solide, les différents atomes se trouvent confondus. Certains atomes du métal-solvant se voient remplacer, dans son réseau cristallin, par des atomes du métal dissous. Ce phénomène a lieu lorsque les atomes des deux métaux ont des dimensions voisines. Si la différence est plus importante, les atomes du métal dissous occupent

non pas des nœuds du réseau cristallin, mais des sites interstitiels.

L'industrie se sert très largement des alliages, vu la possibilité de faire varier leurs propriétés. L'incorporation de faibles quantités de certains métaux rares revêt une grande importance, car ainsi on obtient des alliages très durs, résistants et élastiques. Ainsi, en incorporant seulement quelques millièmes de pour cent de chrome à un acier ordinaire au carbone, on améliore très sensiblement sa résistance et sa dureté. Le cuivre, le nickel et le fer, additionnés d'un peu de béryllium, deviennent très durs.

§ 111. **Corrosion des métaux.** L'interaction des métaux avec le milieu ambiant conduit à la formation, à leur surface, de combinaisons à propriétés différant nettement de celles du métal en question. Chimiquement, il s'agit là d'oxydoréduction.

On appelle *corrosion* le processus spontané et irréversible de destruction d'un métal qui engendre des combinaisons chimiques sous l'effet chimique du milieu ambiant, tout en changeant les propriétés physiques et chimiques du métal. La vitesse de la corrosion est fonction de la nature du milieu. Dans l'atmosphère ordinaire, les métaux sont détruits par l'action de l'oxygène, de l'azote, de la vapeur d'eau ou de l'oxyde de carbone (IV). Dans l'industrie, les métaux peuvent être attaqués par des substances plus corrosives : alcalis, oxydes d'azote ou de soufre, acides et halogènes. Si l'on tient également compte des températures et des pressions élevées caractéristiques des procédés industriels, on comprendra que dans ces conditions la vitesse de la corrosion des métaux peut s'accélérer très notablement.

Cependant, des métaux différents placés dans un même milieu, n'ont pas tous la même stabilité à la corrosion. L'aluminium, l'étain, le zinc, le plomb se recouvrent, dans l'atmosphère ordinaire, d'une couche compacte qui leur évite le contact de l'air. Le fer se recouvre à l'air d'une couche poreuse d'oxydes, hydroxydes et sels de fer, perméable à l'air. Voilà pourquoi le fer est vite corrodé. En certains milieux, la corrosion est possible même pour des métaux peu actifs ou relativement inertes. Ainsi, l'argent noircit au contact d'un air renfermant du sulfure d'hydrogène :

$$4Ag + 2H_2S + O_2 = 2Ag_2S + 2H_2O$$

On fait une distinction entre la corrosion chimique et la corrosion électrochimique.

Corrosion chimique. Elle se produit en l'absence d'électrolytes et, le plus souvent, à températures élevées, par transition directe d'électrons du métal à d'autres corps se trouvant dans le milieu ambiant. Elle peut résulter de l'action de la vapeur d'eau sur le métal, à tem-

pérature élevée :

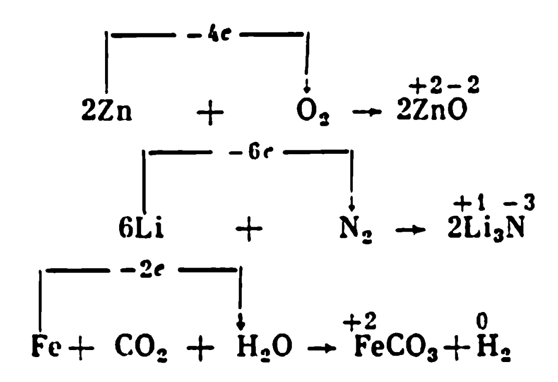
$$3Fe + 4H_2O = 4H_2 + Fe_3O_4$$

soit

$$\overset{-2e}{\boxed{}}\quad 2Fe\cdot Fe + 4H_2O = 4H_2 + \overset{+2}{Fe}O\cdot \overset{+3}{Fe_2}O_3 \quad \underset{-2\cdot 3e}{\boxed{}}$$

On connaît deux variétés de la corrosion chimique.

1° La *corrosion atmosphérique* est due à l'effet des gaz de l'atmosphère (O_2, N_2, CO_2) et d'impuretés accidentelles. La vapeur d'eau (constituant de l'atmosphère) forme à la surface métallique une fine couche d'humidité qui favorise la corrosion. Les équations ci-après correspondent respectivement à la corrosion atmosphérique du zinc, du lithium et du fer :



2° La *corrosion par les gaz* se produit au contact des gaz corrosifs (SO_2, Cl_2, oxydes d'azote). Ainsi, dans les usines, les dépôts de locomotives, sur les ponts de chemin de fer, SO_2 s'oxyde dans la couche humide à la surface métallique, donnant de l'acide sulfurique qui détruit le métal. La corrosion est particulièrement rapide lors de l'intervention du fluor ou du chlore :

$$2Fe + 3Cl_2 \xrightarrow{-6e} 2\overset{+3}{Fe}\overset{-}{Cl_3}$$

Corrosion électrochimique. La corrosion de ce type est responsable des plus grandes pertes de métaux. Elle se produit en présence d'un électrolyte par transitions électroniques entre différents endroits du métal.

Les métaux et les alliages ne sont pas tout à fait homogènes. Lorsqu'ils entrent en contact avec un électrolyte (acide, base, sel), certains sites de la surface se comportent en anode (cèdent des électrons) et d'autres (inclusions de toutes sortes) jouent le rôle de cathode. Une multitude de paires microgalvaniques se crée ainsi à la sur-

face du métal. Plus le métal est hétérogène, plus sa destruction en milieu électrolytique est rapide. L'expérience représentée sur la figure 69 illustre le principe de la corrosion électrochimique. On plonge, dans un tube en U rempli de NaCl en solution, une tige de fer et une tige de cuivre réunies entre elles par l'intermédiaire d'un conducteur en cuivre qui passe par un galvanomètre. L'aiguille du galvanomètre est déviée en direction de la tige de cuivre. Il y a donc, dans le conducteur de cuivre, un flux d'électrons dirigé du fer vers le cuivre: $Fe - 2e \rightarrow Fe^{2+}$. On peut détecter des ions Fe^{2+} dans le coude gauche en y introduisant du ferricyanure de potassium (réactif de Fe^{2+}) qui donnera une coloration bleue. En ajoutant une solution de phénolphtaléine dans le coude droit, on voit apparaître une coloration cramoisie qui témoigne de la présence d'ions OH^-, issus de la réaction $O_2 + 2H_2O + 4e \rightarrow 4OH^-$. La tige de ciuvre qui fournit les électrons constitue donc la cathode et la tige de fer l'anode. Les anions OH^- apparaissent en solution suite à la réduction de l'oxygène dissous dans l'eau par les électrons qui arrivent sur la tige de cuivre. Les cations Fe^{2+} réagissent en solution sur les anions:

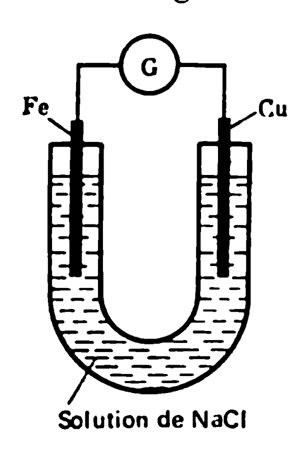


Fig. 69. Corrosion électrochimique du fer au contact du cuivre

$$Fe^{2+} + 2OH^- \rightarrow Fe(OH)_2$$

$$4Fe(OH)_2 + O_2 + 2H_2O \rightarrow 4Fe(OH)_3$$

Peu à peu on voit se déposer au fond du tube de la rouille, composée principalement de $Fe(OH)_3$.

La corrosion électrochimique est donc un phénomène d'oxydoréduction qui se produit lors du contact de deux métaux ou bien à la surface d'un métal contenant des impuretés qui jouent le rôle d'un métal moins actif. A l'anode (métal plus actif), il y a oxydation des atomes métalliques avec formation de cations (dissolution). A la cathode (métal moins actif), il y a réduction fournissant des anions correspondants ou des atomes d'hydrogène formés à partir de cations H^+. Les métaux purs présentent une meilleure résistance à la corrosion.

Ainsi, il existe à Delhi (Inde) une colonne qui ne se rouille pas. On l'observe depuis plusieurs siècles. Rien ne la détruit: ni la pluie, ni le soleil, ni les rayures qu'on y laisse exprès. Selon les savants, cette stabilité est due, premièrement, aux conditions climatiques particulières et, deuxièmement, à la pureté exceptionnelle du fer dont cette colonne est faite.

Un métal ou un alliage subit une corrosion électrochimique lorsque sa surface est recouverte d'une couche d'électrolyte et qu'il y a

contact entre deux métaux d'activité chimique différente. Le rôle de métal moins actif peut être joué par un non-métal ou une combinaison chimique. On a schématisé sur la figure 70 les processus électrochimiques qui se produisent dans le fer galvanisé et le fer-blanc lorsque leur couche protectrice présente une rupture.

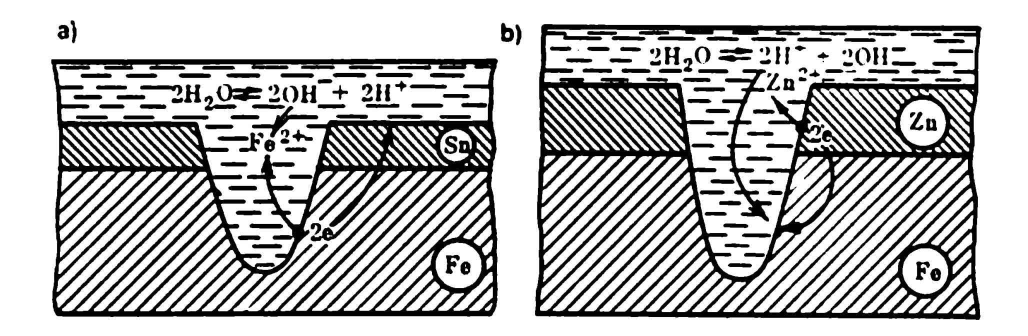


Fig. 70. Processus électrochimique résultant d'un défaut de la couche protectrice dans le fer-blanc (*a*) et le fer galvanisé (*b*)

Dans le fer galvanisé (v. fig. 70, *b*) des électrons passent du zinc au fer:

$$Zn - 2e \rightarrow Zn^{2+}$$

$$Zn^{2+} + 2OH^- \rightarrow Zn(OH)_2$$

A la surface du fer on voit se décharger des ions hydrogène:

$$2H^+ + 2e = H_2$$

Ainsi, la rupture de la couche de zinc du fer galvanisé conduit à la destruction de cette couche protectrice, car le zinc est plus actif que le fer.

Dans le fer-blanc (v. fig. 70, *a*) à couche protectrice rompue, des électrons passent du fer à la surface de l'étain:

$$Fe - 2e \rightarrow Fe^{2+}$$

$$Fe^{2+} + 2OH^- \rightarrow Fe(OH)_2$$

Les ions hydrogène se déchargent à la surface de l'étain:

$$2H^+ + 2e = H_2$$

Dans ce cas, la couche de protection demeure intacte: c'est le fer qui subit la destruction. Les endroits où la couche d'étain est rompue se recouvrent de rouille sous forme de points brun-rouge. Plus tard, on voit apparaître des trous.

La vitesse de la corrosion électrochimique dépend: 1° des situations respectives des métaux en contact dans la série de tensions: la corrosion est d'autant plus rapide que les métaux formant le couple électrochimique sont plus éloignés l'un de l'autre dans la

série de tensions ; 2° de la composition de la solution électrolytique baignant le métal : plus elle est acide et plus elle renferme d'oxydants, plus grande est la vitesse de corrosion. La corrosion s'accélère notablement avec élévation de température.

La corrosion électrochimique attaque les tuyauteries et les câbles électriques enterrés par action de courants « vagabonds ». Ces courants résultent du fonctionnement des transports électrifiés (trains électriques, trams, métro) des machines de soudage électrique, etc. Certaines substances actives qui se trouvent dans le sol à l'état dissous (sels, acides) favorisent cette corrosion.

Les phénomènes corrosifs irréversibles causent un grand préjudice à l'économie nationale. Les pertes de fonte et d'acier dues à la corrosion se comptent par dizaines de millions de tonnes. Les constructions mécaniques y sont particulièrement sensibles : une seule pièce corrodée peut mettre hors de service toute une machine. La corrosion fausse les indications des appareils et déstabilise leur fonctionnement, elle met hors d'usage des appareils électriques. La protection des métaux contre la corrosion est donc un problème de première importance pour la technique, l'industrie, l'agriculture.

Protection des métaux contre la corrosion. Des mesures de protection contre la corrosion sont prévues au stade de projet et au cours de la fabrication de différents objets en métal. Tout objet métallique doit avoir une surface bien lisse et sans fissures : l'humidité ne pourra s'y accrocher et l'effet de la corrosion s'en trouvera réduit.

Pour protéger les métaux ou les alliages soumis à des hautes températures, on y allie, en surface ou en volume, d'autres métaux. A haute température, du chrome ou du nickel alliés à l'acier se déplacent par diffusion vers sa surface pour y former une couche d'oxyde, plus stable que Cr_2O_3 sur le chrome pur. Un procédé répandu est l'alliage en surface : la surface d'un alliage est saturée en métal (ou, parfois en non-métal) formant une couche résistante d'oxyde (aluminium, chrome, etc.).

La saturation s'effectue par déposition sous vide ou par rechargement du corps à allier. Ensuite, on procède obligatoirement à un traitement thermique. Parfois, ce traitement donne des composés intermétalliques. C'est ainsi qu'en saturant en silicium la surface du molybdène et en la soumettant ensuite au traitement, on obtient le composé $MoSi_2$ qui protège le métal contre l'air.

Pour protéger contre la corrosion les articles en métal au cours de leur utilisation, on a recours aux procédés suivants.

1° On graisse les articles en métal avec des huiles inoxydables. Ces dernières, liquides à chaud, mouillent bien le métal et, en se figeant, forment à sa surface une couche qui l'isole du milieu ambiant. Pour assurer une meilleure protection, ces graisses sont additionnées d'inhibiteurs.

2° On recouvre la surface métallique de composés macromoléculaires en solution dans un solvant à bas point d'ébullition. Une fois le solvant évaporé, la surface du métal se trouve revêtue d'un film polymère qui ne laisse pas passer les oxydants.

3° On applique à la surface métallique un pigment (substance colorante) en solution dans l'huile cuite (huile végétale partiellement oxydée). En couche mince, l'huile cuite est vite oxydée par l'oxygène atmosphérique, formant une pellicule compacte sur le métal.

4° On crée à la surface métallique une couche d'oxyde que l'oxygène atmosphérique n'arrive guère à pénétrer. Une telle oxydation se fait par voie thermique, chimique ou électrochimique.

Dans le *procédé thermique*, on soumet le métal à une haute température : l'oxydation donne une couche d'oxyde protégeant le métal, mais ce dernier subit une certaine déformation. Le procédé thermique est donc d'un emploi très restreint.

Le *procédé chimique* consiste à oxyder une pièce métallique à une température plus basse que précédemment, à l'aide d'un oxydant approprié (c'est ainsi qu'on applique sur des pièces en acier un revêtement noir résistant).

La pièce en acier, soigneusement dégraissée et débarrassée des pellicules d'oxyde, est plongée dans un mélange de solutions — NaOH (800 g/l), $NaNO_3$ (50 g/l), $NaNO_2$ (200 g/l) — porté à 140 °C. Le nitrate et le nitrite oxydent la pièce. La formation de la couche d'oxyde dure 20 à 90 mn. Puis la pièce est lavée dans l'eau courante et enduite de graisse. L'acier ainsi traité est dit *bruni*.

5° On applique également des revêtements métalliques. Pour le faire, on utilise soit des métaux protégés par une pellicule résistante due à l'action de l'air ou d'autres oxydants (Al, Zn, Sn, Cr, Pb, Ni), soit des métaux peu réactifs (Au, Ag, Cu). Il existe deux méthodes pour appliquer les revêtements métalliques: thermique et électrochimique.

Le *procédé thermique* est utilisé lorqsu'il s'agit de porter un revêtement en métal facilement fusible sur un métal à point de fusion plus élevé. Pour déposer un tel revêtement sur une tôle d'acier, on la plonge dans un bain de métal fondu (Sn, Zn, Pb). Avant et après l'immersion dans le métal liquide, la tôle passe à travers une couche de flux ou d'huile qui protège sa surface contre l'oxydation immédiate. Le zinc et l'étain mouillent bien l'acier. Quant au plomb, on améliore son pouvoir mouillant en l'additionnant d'un peu d'étain.

Dans le *procédé électrochimique* on plonge dans un bain rempli de solution aqueuse d'un sel du métal à déposer (par exemple, $NiSO_4$) une plaque de ce métal (Ni) qui sert d'anode et la pièce à revêtir qui sert de cathode. Lorsqu'on fait passer un courant continu à travers la solution de sel, une couche métallique (Ni) se dépose sur la cathode (la pièce traitée). L'anode se dissout. Par ce procédé on obtient un revêtement protecteur homogène, de toute épaisseur voulue, en Al, Zn, Sn, Cr, Pb, Ni, Au, Ag et autres métaux.

6° On applique à la pièce métallique, de l'extérieur, un potentiel négatif plus élevé que celui fourni par le métal le plus actif du couple

corrosif. Ce type de protection est assuré soit à l'aide de *protecteurs*, soit au moyen d'un *potentiel extérieur*.

Le premier procédé consiste à raccorder à la pièce soumise à la corrosion électrochimique un protecteur en un métal plus actif que ceux de la pièce à protéger: la corrosion attaquera le protecteur en épargnant la pièce. Ainsi, le palier de bronze et le collet de l'arbre de l'hélice propulsive de bateau forment un couple corrosif (fig. 71). C'est la surface de l'arbre qui sera détruite et on risque ainsi de

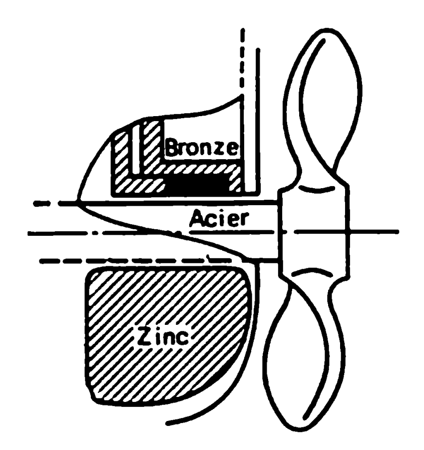


Fig. 71. Protection contre la corrosion à l'aide du potentiel extérieur d'un protecteur

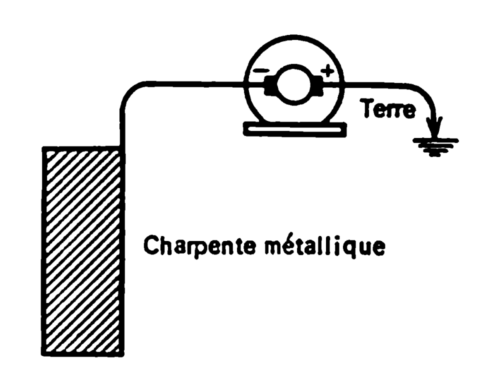


Fig. 72. Protection contre la corrosion par un potentiel négatif extérieur

perdre l'hélice. Si l'on raccorde une plaque de zinc à la coque, la corrosion détruira la plaque en laissant l'arbre intact.

Pour créer un potentiel extérieur, on réunit la charpente métallique au pôle négatif d'une dynamo, son pôle positif étant mis à la terre (fig. 72).

7° On peut réduire la vitesse de corrosion des surfaces métalliques en contact avec des acides par utilisation d'inhibiteurs. Ces derniers sont le plus souvent des composés organiques azotés. Grâce au doublet électronique non partagé de l'azote, ces composés s'adsorbent à la surface métallique en l'isolant du milieu ambiant.

L'effet protecteur des inhibiteurs est illustré par l'expérience suivante. On introduit une plaque d'acier dans une éprouvette contenant de l'acide sulfurique à 20 %. Il y a alors dégagement d'hydrogène suivant la réaction: $Fe + H_2SO_4 = FeSO_4 + H_2$. Dans une autre éprouvette avec la même solution, on plonge une plaque identique et on ajoute une pastille d'urotropine ($C_6H_{12}N_4$). La vitesse de dissolution de la plaque s'en trouve fortement ralentie.

On se sert largement d'inhibiteurs pour pouvoir transporter des acides en citernes d'acier.

MÉTAUX DU SOUS-GROUPE PRINCIPAL DU GROUPE I (MÉTAUX ALCALINS)

§ 112. Généralités. On regroupe sous le nom de métaux alcalins les éléments du sous-groupe principal du groupe I de la classification périodique, dont les oxydes (M_2O) forment par interaction avec l'eau des bases solubles: alcalis *.

Les atomes de tous les métaux alcalins possèdent sur leur niveau énergétique externe un seul électron *s* (*Tableau 25*), relativement

Tableau 25

Quelques caractéristiques des atomes des métaux alcalins

Elément	Numéro atomique	Configuration des deux dernières couches électroniques (état fondamental)	Rayon, nm		Premier potentiel d'ionisation, kJ/mol	Electronégativité relative (selon Pauling)
			de l'atome	de l'ion M^+		
Li	3	$1s^22s^1$	0,1586	0,0189	632	1
Na	11	$2s^22p^63s^1$	0,1713	0,0278	498	0.9
K	19	$3s^23p^64s^1$	0,2162	0,0592	418	0,8
Rb	37	$4s^24p^65s^1$	0,2287	0,0734	401	0,8
Cs	55	$5s^25p^66s^1$	0,2518	0,0921	376	0,7
Fr	87	$6s^26p^66s^1$	0,2447			0,7

facile à détacher: dans ce cas, l'atome devient un ion simple positif (cation) ayant la couche électronique stable du gaz rare correspondant (deux et huit électrons). Les métaux alcalins sont des métaux francs qui ne présentent qu'un seul degré d'oxydation égal à +1.

Par rapport aux autres éléments de la même période, les atomes des métaux alcalins ont les plus grandes dimensions et les potentiels d'ionisation les plus bas. Le long de la série Li-Cs les rayons atomiques augmentent (le nombre de couches électroniques va croissant) et l'énergie d'ionisation diminue en conséquence. Parallèlement, on assiste à l'accentuation du caractère métallique.

§ 113. Propriétés des métaux alcalins. Les métaux alcalins, d'un blanc argent, se caractérisent tous par une dureté insignifiante, une faible densité, une basse température de fusion et d'ébullition, une haute conductivité électrique. Leurs réseaux cristallins ont une structure identique. Lorsque la taille de l'atome augmente, du lithium au césium, la liaison métallique s'affaiblit. Voilà pourquoi,

* Dans le présent livre nous ne considérerons pas le francium et ses combinaisons.

de Li à Cs, on voit diminuer la dureté, la température de fusion (de 180,5 jusqu'à 28,6 °C) et la température d'ébullition (de 1300 jusqu'à 685 °C) des métaux.

Les métaux alcalins (ainsi que leurs combinaisons) confèrent à la flamme des couleurs caractéristiques: cramoisie pour le lithium, jaune pour le sodium, violette pour le potassium, lilas pour le rubidium, bleu violacé pour le césium. Les électrons des atomes excités de ces métaux, après avoir obtenu par chauffage une énergie supplémentaire, la rendent sous forme de quanta de lumière.

Les métaux alcalins appartiennent aux corps les plus actifs chimiquement. Ils agissent énergiquement sur l'oxygène et sur l'eau:

$$2Me + 2H_2O = 2MeOH + H_2$$

En triturant un métal alcalin avec du soufre en poudre, on obtient des sulfures Me_2S. La réaction des métaux alcalins sur le brome est encore plus aisée. Ces métaux s'enflamment dans l'atmosphère de fluor et de chlore en présence d'humidité. La réaction avec l'iode n'a lieu qu'à chaud.

La conservation et la manipulation des métaux alcalins exigent une stricte observation des règles de sécurité. Ils sont à stocker à l'abri de l'air et de l'humidité pour éviter des explosions et des incendies. On les conserve donc sous une couche de kérosène dans les vases hermétiquement clos. Il ne faut pas éteindre les métaux alcalins flambants avec de l'eau, car cette dernière donne avec eux une réaction explosive. On ne doit pas non plus rincer à l'eau les récipients où l'on avait mis un métal alcalin. Les solvants à utiliser dans ce cas sont certains liquides organiques, tels que l'éthanol.

On peut juger de l'activité chimique relative des métaux alcalins d'après les chaleurs de formation de leurs combinaisons (en kJ/mol):

	Oxyde	Hydroxyde	Chlorure
Lithium	297	481	408
Sodium	209	426	412
Potassium	180	426	435
Rubidium	174	422	439
Césium	171	418	443

L'activité chimique vis-à-vis de l'oxygène et de l'eau (formation d'oxydes et d'hydroxydes) diminue du lithium au césium. Cela est, d'ailleurs, confirmé par le fait que le lithium remplace (réduit) les autres métaux alcalins dans leurs oxydes:

$$2Li + K_2O = 2K + L_2O$$

Il y a pourtant plusieurs faits qui contredisent, de prime abord, cette loi qui veut que l'activité chimique diminue avec augmentation du numéro atomique. On sait, par exemple, que l'aptitude à

s'enflammer spontanément à l'air devient toujours plus marquée quand on passe du lithium au césium (le rubidium et le césium s'enflamment sans chauffage). Le césium est beaucoup plus énergique que le lithium dans l'interaction avec l'eau. En réalité, ces observations n'entrent pas en contradiction avec le fait que le rubidium et le césium sont moins actifs que le lithium à l'égard de l'oxygène et de l'eau. Bien que, en s'oxydant et en réagissant sur l'eau, le rubidium et le césium dégagent moins de chaleur que le lithium, cette énergie s'avère suffisante pour assurer une fusion rapide de ces métaux (le rubidium, le césium et le lithium fondent respectivement à 39, 28,5 et 179 °C). Le métal fondu s'oxyde beaucoup plus vite et, finalement, s'enflamme.

Les métaux alcalins réagissent à chaud sur l'hydrogène avec formation d'hydrures:

$$2Na + H_2 = 2NaH$$

Ces hydrures sont des composés ioniques cristallisés. Le passage du courant électrique à travers un hydrure alcalin en solution dans l'ammoniac liquide (ou à travers un hydrure à l'état fondu) libère du métal alcalin sur la cathode et de l'hydrogène sur l'anode. L'hydrogène y a donc le degré d'oxydation —1 et le métal alcalin le degré +1. Les hydrures alcalins réagissent sur l'eau:

$$LiH + H_2O = LiOH + H_2$$

Ce sont des réducteurs forts, capables, par exemple, de réduire l'oxyde de carbone (IV) en carbone libre:

$$CO_2 + 2NaH = C + 2NaOH$$

A l'air, dans les conditions normales, le lithium se recouvre vite d'une pellicule rouge foncée: mélange de Li_3N avec Li_2O. En brûlant à l'air, seul le lithium forme l'oxyde Li_2O (mélangé d'une proportion importante de Li_3N), tous les autres métaux alcalins donnant des peroxydes: Na_2O_2, K_2O_4, Rb_2O_4, Cs_2O_4.

En présence de réducteurs forts (charbon, soufre, iodures), les peroxydes alcalins font montre de leur caractère oxydant

$$2NaI + Na_2O_2 + 2H_2SO_4 = I_2 + 2Na_2SO_4 + 2H_2O$$

alors qu'en présence d'oxydants forts, ils se comportent en réducteurs:

$$Cl_2 + Na_2O_2 = 2NaCl + O_2$$

Les oxydes alcalins peuvent être tirés des peroxydes par chauffage en présence du métal alcalin correspondant:

$$Na_2O_2 + 2Na = 2Na_2O$$

Dissous dans l'eau, les oxydes alcalins donnent des alcalis. Les hydroxydes des métaux alcalins (alcalis caustiques) sont des corps

très hygroscopiques. Ils corrodent lentement le verre et même la porcelaine suivant la réaction

$$SiO_2 + 2NaOH = Na_2SiO_3 + H_2O$$

§ 114. Métaux alcalins à l'état naturel. Préparation et applications. L'activité chimique élevée des métaux alcalins exclue la possibilité de les trouver dans la nature à l'état libre. Ils ne s'y rencontrent donc qu'à l'état combiné. Leurs proportions respectives dans l'écorce terrestre sont les suivantes (% massiques):

Li	$2{,}2\cdot10^{-3}$	Rb	$1{,}2\cdot10^{-2}$
Na	2,83	Cs	$6\cdot10^{-4}$
K	2,59		

Comme il découle des données ci-dessus, le sodium et le potassium sont les plus répandus des métaux alcalins: on les rencontre sous forme de chlorures, sulfates, silicates et certaines autres combinaisons. Le lithium, le rubidium et le césium entrent dans la composition du réseau cristallin des minéraux formés par des éléments à rayons atomiques et ioniques voisins. Le rayon ionique du rubidium (0,073 nm) le rapproche du potassium (0,059 nm), d'où la présence de composés du rubidium dans les minéraux potassés. Le lithium accompagne le magnésium et le fer. Le francium qui n'a pas d'isotopes stables, se trouve, en très faibles quantités, dans les minerais radioactifs d'actinium et d'uranium.

Les métaux alcalins sont préparés par électrolyse de leurs chlorures (ou hydroxydes) à l'état fondu:

A la cathode: $2Na^+ + 2e = 2Na$
A l'anode: $2Cl^- - 2e = Cl_2$

La technique nucléaire utilise le lithium pour préparer le tritium:

$${}^6_3Li + {}^1_0n = {}^3_1H + {}^4_2He + 4{,}66\cdot10^8 \text{ kJ}$$

L'acier et la fonte, additionnés d'un peu de lithium, deviennent plus résistants et durs car, au cours de leur fusion, le lithium fixe l'hydrogène, l'oxygène et l'azote. La présence de 0,012 % (massiques) de Li fait croître la conductivité et la densité du cuivre (le métal étant débarrassé des gaz et du soufre). Le lithium aide à débarrasser de l'azote et de l'oxygène les gaz rares, dont on remplit les lampes à incandescence.

Le sodium à l'état liquide est utilisé comme agent de transfert de chaleur dans les piles nucléaires. Il sert de catalyseur dans la fabrication de caoutchouc synthétique. On en prépare un amalgame (alliage avec le mercure) employé comme agent réducteur. On consomme beaucoup de sodium pour obtenir du peroxyde de sodium.

La principale application du rubidium et du césium est la fabrication de cellules photosensibles, appareils qui transforment directement l'énergie lumineuse en énergie électrique (fig. 73). Les parois d'un vase sous vide (*1*) portent un miroir (*2*) constitué par une fine couche de rubidium ou de césium et qui est branché sur un circuit extérieur. Au-dessus du miroir, à l'intérieur du vase, il y a un anneau (*3*) en platine, branché sur le même circuit. La surface du métal alcalin étant éclairée, les électrons qui s'en détachent atteignent l'anneau *3* et un courant continu apparaît dans le circuit.

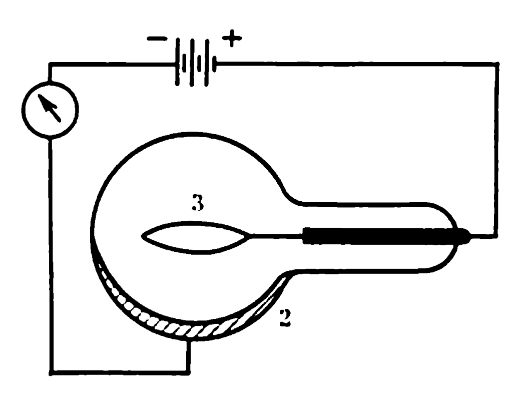


Fig. 73. Cellule photoélectrique : *1* — vase à vide ; *2* — miroir en métal alcalin ; *3* — anneau en fil de platine

Les combinaisons des métaux alcalins ont une grande importance pratique. Le *chlorure de sodium* NaCl est utilisé comme sel de cuisine et aussi comme matière première de la production de *carbonate de soude anhydre* (*sel de soude*) Na_2CO_3, d'*hydrogénocarbonate de sodium* (*bicarbonate de sodium*) $NaHCO_3$ et d'*hydroxyde de sodium* (*soude caustique*) NaOH, ainsi que de chlore et d'autres produits. C'est la production de fibres artificielles (secteur industriel connaissant aujourd'hui un progrès rapide) qui consomme le plus d'hydroxyde de sodium (soude caustique). On s'en sert également pour saponifier les graisses, raffiner les produits pétroliers, ainsi que dans les accumulateurs alcalins, dans l'industrie du cuir et dans l'industrie textile, etc.

En U.R.S.S., la production de soude caustique a augmenté au cours du dixième quinquennat. Ainsi, en 1980 on en a produit 2,8 millions de tonne (103 % par rapport à 1979).

Le carbonate de soude anhydre Na_2CO_3 et le carbonate de sodium cristallin $Na_2CO_3 \cdot 10H_2O$ sont consommés en grandes quantités par l'industrie chimique, la verrerie, la savonnerie, l'industrie papetière et autres branches industrielles. La médecine et l'industrie alimentaire (confiserie) utilisent l'hydrogénocarbonate (ou, anciennement, le bicarbonate) de sodium $NaHCO_3$.

Les *peroxydes de sodium* Na_2O_2 et de potassium K_2O_2 présentent également un intérêt pratique : ils servent à régénérer l'oxygène dans les sous-marins et les masques à oxygène :

$$2Na_2O_2 + 2CO_2 = 2Na_2CO_3 + O_2\uparrow$$

Le peroxyde de sodium est appliqué, en outre, comme décolorant. Dans ce cas on utilise son aptitude à l'hydrolyse avec formation de

peroxyde d'hydrogène :

$$Na_2O_2 + 2H_2O = 2NaOH + H_2O_2$$

Quelque 90 % des composés potassés produits sont utilisés en qualité d'engrais. Chaque année, lors de la récolte, on extrait du sol d'immenses quantités de combinaisons du potassium. Pour compenser ces pertes, on introduit dans le sol des sels comme KCl, K_2SO_4 ou KNO_3.

L'*hydroxyde de lithium* LiOH sert à fabriquer des lubrifiants de haute qualité et le *carbonate de lithium* Li_2CO_3 est utilisé dans la fabrication de verre et de céramique.

METAUX DU SOUS-GROUPE SECONDAIRE DU GROUPE I (FAMILLE DU CUIVRE)

§ **115. Généralités.** La famille considérée comprend le cuivre, l'argent et l'or.

Les atomes de ces éléments ont chacun un seul électron *s* sur leur niveau périphérique (*Tableau 26*). La différence entre les éléments du sous-groupe secondaire et ceux du sous-groupe principal consiste en ce que les atomes des premiers ont sur leur avant-dernier niveau non seulement des électrons *s* et *p*, mais aussi des électrons *d*. Cela permet aux éléments de la famille du cuivre d'avoir, dans leurs combinaisons, des degrés d'oxydation supérieurs à +1. Ainsi, les composés caractéristiques du cuivre ont le degré d'oxydation supérieur +2, alors que pour l'or, c'est le degré +3. Cette faculté qu'ont les atomes de cuivre et d'or de céder respectivement deux et trois électrons s'explique par le fait que les orbitales 3*d* et 4*s* du cuivre, 5*d* et 6*s* de l'or ont des énergies voisines. Pour l'argent, le degré d'oxydation normal est +1 et seuls les oxydants les plus forts sont capables de l'oxyder jusqu'au degré +2.

Tableau 26

Quelques caractéristiques des atomes des éléments de la famille du cuivre

Elément	Numéro atomique	Configuration des deux dernières couches électroniques (état fondamental)	Rayon, nm		Premier potentiel d'ionisation, kJ/mol	Electronégativité relative (selon Pauling)
			atomique	de l'ion M+		
Cu	29	$3s^23p^63d^{10}4s^1$	0,1191	0,0325	745	1,9
Ag	47	$4s^24p^64d^{10}5s^1$	0,1286	0,0536	732	1,9
Au	79	$5s^25p^65d^{10}6s^1$	0,1187	0,0633	891	2,4

Le long de la série Cu-Ag-Au, les températures de fusion varient de 1083 à 1063 °C et les températures d'ébullition de 2582 à 2707 °C. Les densités respectives valent 8920, 10 500 et 9300 kg/m³.

Ces valeurs, beaucoup plus élevées que celles qui caractérisent les métaux alcalins, proviennent des dimensions réduites des atomes et d'un assemblage plus compact du réseau cristallin des éléments de la famille du cuivre.

§ **116. Propriétés du cuivre, de l'argent et de l'or.** Chaque métal de ce sous-groupe a une coloration spécifique: le cuivre est rose, l'argent blanc, l'or jaune-orange. Tous ces métaux (et surtout l'or) sont malléables et ductiles. Ainsi, il est possible de réduire l'or en feuilles d'une épaisseur de 0,0002 mm ou d'étirer 1 g d'or en un fil de 3420 m. L'argent (suivi du cuivre) est le meilleur conducteur de l'électricité et de la chaleur. Les charges nucléaires des atomes de ces éléments, beaucoup plus importantes que celles des atomes des métaux alcalins correspondants, ont une force d'attraction supérieure à la répulsion réciproque des électrons. Cela fait que les métaux de la famille du cuivre diffèrent nettement des métaux alcalins par leur comportement vis-à-vis de l'oxygène, de l'eau, des acides dilués et des sels en solution.

Seul le cuivre réagit directement sur l'oxygène. A l'air, il se recouvre peu à peu d'une couche compacte de sel basique $(CuOH)_2CO_3$, de couleur verte:

$$2Cu + O_2 + H_2O + CO_2 = (CuOH)_2CO_3$$

Porté à 400 °C, le cuivre forme à l'air l'oxyde de cuivre (II), alors qu'en présence d'une quantité insuffisante d'air et à 800 °C, il donne l'oxyde de cuivre (I):

$$4Cu + O_2 = 2Cu_2O$$

Les oxydes d'argent et d'or, de degré d'oxydation +1, sont obtenus par une voie indirecte:

$$2AgNO_3 + 2KOH = Ag_2O + H_2O + 2KNO_3$$
$$2AuCl + 2NaOH = Au_2O + H_2O + 2NaCl$$

Tous les oxydes des éléments de la famille du cuivre sont pratiquement insolubles dans l'eau. On n'obtient les hydroxydes de ces éléments que d'une façon indirecte:

$$CuSO_4 + 2NaOH = Cu(OH)_2 + Na_2SO_4$$

En règle générale, les hydroxydes MOH possèdent une mauvaise solubilité dans l'eau et se décomposent facilement en oxyde correspondant et eau:

$$2MOH = M_2O + H_2O$$

L'hydroxyde de cuivre, insoluble dans l'eau, se dissout dans l'hydroxyde de sodium en solution concentrée, ainsi que dans la solution aqueuse d'ammoniac :

$$Cu(OH)_2 + 2NaOH = Na_2[Cu(OH)_4]$$
$$Cu(OH)_2 + 4NH_3 = [Cu(NH_3)_4](OH)_2$$

Dans ce cas, la dissolution est conditionnée par l'aptitude des ions cuivre Cu^{2+} à se transformer en ions complexes $[Cu(NH_3)_4]^{2+}$: la base insoluble $Cu(OH)_2$ donne alors un complexe soluble $[Cu(NH_3)_4](OH)_2$. Sur le niveau de valence de l'ion Cu^{2+}, il y a une orbitale $4s$ et trois orbitales $4p$ vacantes. Lorsque $Cu(OH)_2$ entre en réaction avec NH_3, on observe l'hybridation de ces quatre orbitales. L'ion complexe $[Cu(NH_3)_4]^{2+}$ résulte de l'interaction donneur-accepteur entre les doublets électroniques non partagés des molécules d'ammoniac et les quatre orbitales hybrides sp^3 de l'ion Cu^{2+}.

Le chlorure d'argent, insoluble dans l'eau, est facile à dissoudre dans l'ammoniac en solution aqueuse suivant la réaction

$$AgCl + 2NH_3 = [Ag(NH_3)_2]Cl$$

Là aussi, la dissolution d'AgCl est due à la transformation de l'ion argent Ag^+ en ion complexe $[Ag(NH_3)_2]^+$ avec formation du sel complexe $[Ag(NH_3)_2]Cl$, bien soluble dans l'eau. L'ion complexe $[Ag(NH_3)_2]^+$ se forme par interaction donneur-accepteur entre les paires électroniques non partagées des molécules d'ammoniac et les orbitales hybrides sp du niveau de valence de l'atome d'argent (v. p. 330).

La dissolution de l'or dans l'eau régale est également liée à la formation d'un complexe soluble : l'or passe d'abord à l'état de chlorure d'or (III) (par détachement d'un électron s du niveau périphérique et de deux électrons d de l'avant-dernier niveau) suivant la réaction

$$Au + HNO_3 + 3HCl = AuCl_3 + NO + 2H_2O$$

pour former ensuite, en présence d'un excès de HCl, l'acide complexe $H[AuCl_4]$:

$$AuCl_3 + HCl = H[AuCl_4]$$

L'ion Au^{3+} peut être représenté par le schéma suivant :

	5d					6s	6p		
Au^{3+}	↓↑	↓↑	↓↑	↓↑					

L'ion complexe $[AuCl_4]^-$ est le résultat d'une interaction donneur-accepteur des doublets non partagés des ions chlore avec quatre orbitales hybrides dsp^2 de l'ion or Au^{3+}.

On a pu obtenir, à l'état solide, $Cu(OH)_2$ bleu clair, CuOH jaune et AuOH violet. Le cuivre, l'argent et l'or, situés à droite de l'hydrogène dans la série de tensions, ne se dissolvent pas dans HCl et H_2SO_4 dilués. Le cuivre et l'argent sont solubles dans les acides oxydants: par exemple, dans l'acide sulfurique concentré à chaud:

$$Cu + 2H_2SO_4 = CuSO_4 + SO_2 + 2H_2O$$

$$2Ag + 2H_2SO_4 = Ag_2SO_4 + SO_2 + 2H_2O$$

ainsi que dans l'acide nitrique dilué:

$$3Cu + 8HNO_3 = 3Cu(NO_3)_2 + 2NO + 4H_2O$$

ou concentré:

$$Cu + 4HNO_3 = Cu(NO_3)_2 + 2NO_2 + 2H_2O$$

L'or demeure insoluble même dans l'acide nitrique concentré, on ne peut le dissoudre que dans l'eau régale (v. p. 279).

A température élevée et en présence d'oxygène, le cuivre et l'argent réagissent sur le chlorure d'hydrogène:

$$2Cu + 4HCl + O_2 = 2CuCl_2 + 2H_2O$$

Cette réaction se déroule en deux étapes:

$$2Cu + O_2 = 2CuO$$

$$2CuO + 4HCl = 2CuCl_2 + 2H_2O$$

A chaud, le cuivre se combine aisément aux halogènes, au soufre et au phosphore. L'argent forme des combinaisons stables avec le soufre et le sélénium. Une propriété commune aux ions cuivre, argent et or est leur tendance marquée aux réactions de complexation, ce qui n'est pas caractéristique des métaux alcalins.

§ 117. Etat naturel des éléments de la famille du cuivre. Préparation et applications. L'activité chimique peu élevée du cuivre, de l'argent et de l'or rend possible leur existence dans la nature à l'état libre. L'or naturel a presque toujours cette forme (or natif ou vierge). Les teneurs respectives de l'écorce terrestre en ces éléments sont les suivantes (% massiques): $5{,}5 \cdot 10^{-3}$ pour Cu, $1 \cdot 10^{-5}$ pour Ag, $5 \cdot 10^{-7}$ pour Au. On connaît plus de 200 minéraux cuprifères, dont la *chalcopyrite* $CuFeS_2$, la *malachite* $(CuOH)_2CO_3$, la *chalcosine* (*chalcosite*) Cu_2S. On considère comme « payants » les minerais qui contiennent au moins 0,5 % (massiques) de cuivre. Les minéraux argentifères font habituellement partie des minerais sulfurés de zinc, de plomb et de cuivre. En U.R.S.S., des gisements de minerais plombo-argentifères sont situés dans l'Oural et dans l'Altaï, ainsi qu'au Kazakhstan et au Caucase septentrional. Les minéraux aurifères sont très rares. C'est, par exemple, la *calavérite* $AuTe_2$ et le *sylvane* (*sylvanite*) $AuAgTe_4$.

Pour extraire le cuivre des minerais oxydés, on les soumet à la calcination en présence de carbone:

$$Cu_2O + C = 2Cu + CO$$

L'extraction du cuivre des minerais sulfurés se fait après leur grillage préalable, au cours duquel la plupart des sulfures se transforment en oxydes. Ce minerai grillé qui renferme Cu_2S, Cu_2O, FeO, Fe_2O_3, FeS et autres composés, ainsi que du stérile, est additionné d'agents fondants (SiO_2, $CaCO_3$) et refondu. Alors le stérile et une partie du fer passent dans la scorie qui se forme par les réactions suivantes:

$$2FeO + SiO_2 = Fe_2SiO_4$$
$$2FeS + 6Fe_2O_3 + 7SiO_2 = 7Fe_2SiO_4 + 2SO_2$$

Après séparation de la scorie, le minerai refondu passe dans un convertisseur où l'on obtient du cuivre métallique (brut ou noir) en aérant le minerai fondu:

$$2Cu_2S + 3O_2 = 2Cu_2O + 2SO_2 \qquad 2Cu_2O + Cu_2S = 6Cu + SO_2$$

Le raffinage du cuivre brut se fait par électrolyse: l'anode est en cuivre noir, le cuivre pur se libérant à la cathode.

L'argent est obtenu, le plus souvent, en tant que sous-produit lors du traitement de minerais sulfurés de métaux lourds (minerai cuprifère, plombo-zincifère) qui renferment presque toujours une certaine quantité de sulfure d'argent Ag_2S. En ce qui concerne l'or, souvent présent dans les minerais sous formes de grains ou de paillettes, on l'en extrait par plusieurs procédés: mécaniquement, s'il s'agit de l'or natif des minerais riches ou par cyanuration, si l'on a affaire à des minerais pauvres. Ce dernier procédé part de la propriété de l'or de se dissoudre dans les solutions de cyanures (NaCN, KCN) en donnant des complexes solubles. On l'en précipite ensuite à l'aide du zinc ou de l'aluminium.

Plus de 50 % du cuivre produit est consommé par l'industrie électrotechnique. La métallurgie s'en sert pour obtenir quelques alliages: le *bronze* (90 % de Cu, 10 % de Sn), le *cupronickel* (80 % de Cu, 20 % de Ni), le *laiton* (60 % de Cu, 40 % de Zn) et d'autres.

Au cours du dizième quinquennat a production soviétique du cuivre a été multipliée par 1,2-1,3.

Parmi les combinaisons chimiques du cuivre, c'est son *oxyde* Cu_2O qui présente un grand intérêt pratique: semiconducteur, il est utilisé dans les redresseurs cuivre-oxyde de cuivre. La *malachite* $(CuOH)_2CO_3$ est une pierre fine. Les sels de cuivre servent à fabriquer des couleurs minérales (verte, bleue, violette, brune et noire). Le *vitriol bleu* $CuSO_4 \cdot 5H_2O$ est le produit de base dont on tire d'autres combinaisons du cuivre. C'est aussi un pesticide.

Des alliages à base d'argent sont utilisés dans la confection de bijoux et de vaisselle. L'argent est utilisé pour revêtir les contacts en télégraphie et en téléphonie, ainsi que dans la fabrication de miroirs. On l'emploie dans les accumulateurs à l'argent-zinc de puissance élevée, pour argenter les fils en radiotechnique haute fréquence, pour revêtir certaines pièces importantes des appareils de radio.

Le *nitrate d'argent* $AgNO_3$ et les *halogénures d'argent* sont ses composés les plus importants. Le nitrate sert à fabriquer des miroirs et à argenter des surfaces en verre. Les halogénures AgCl, AgBr, AgI se décomposent à la lumière avec formation d'argent amorphe. Ces sels (particulièrement AgBr) sont utilisés pour préparer l'émulsion sensible à la lumière du matériel photographique : papier, pellicules, plaques.

On fait de l'or des films minces pour lentilles et réflecteurs des appareils à rayons infrarouges. Des appareils chimiquement inattaquables sont faits en divers alliages de l'or avec le platine et autres métaux. On revêt d'or certains éléments vitaux des appareils de radio : cela les rend résistants à la corrosion et élimine les résistances de contact.

L'or est également utilisé en revêtement d'articles d'ornement, ainsi que dans les soins dentaires. Pour confectionner les bijoux, on se sert le plus souvent d'un alliage or-cuivre, plus dur que l'or pur. Les combinaisons de l'or n'ont pas trouvé d'applications notables. Toutefois, on utilise $AuCl_3$ ou $H[AuCl_4]$ pour dorer et colorer le verre et la porcelaine.

MÉTAUX DU SOUS-GROUPE PRINCIPAL DU GROUPE II

§ **118. Généralités.** Ce sous-groupe comprend béryllium, magnésium, calcium, strontium, baryum et radium. Les quatre derniers éléments sont dits *métaux alcalino-terreux*, car leurs hydroxydes $M(OH)_2$ ont un caractère alcalin, tandis que leurs oxydes MO rappellent par leur fusion difficile les oxydes des métaux lourds qu'on appelait autrefois terres.

Les atomes de tous les éléments considérés ont, dans leur état fondamental, deux électrons *s* couplés sur le niveau périphérique (*Tableau 27*). Dans l'état excité un des électrons externes occupe une orbitale *p* (s^1p^1), l'atome pouvant ainsi être divalent. Les rayons atomiques des éléments de ce sous-groupe sont plus petits que ceux des métaux alcalins correspondants (ainsi, les rayons atomiques du lithium et du béryllium valent respectivement 0,1586 et 0,1040 nm), alors que leurs énergies d'ionisation sont, au contraire, plus grandes. 632 Ainsi, le premier potentiel d'ionisation du lithium est égal à kJ/mol et celui du béryllium à 899 kJ/mol (cf. *Tableaux 25 et 27*).

Tableau 27

Quelques caractéristiques des atomes des éléments du sous-groupe principal du groupe II

Elément	Numéro atomique	Configuration des deux dernières couches électroniques (état fondamental)	Rayon, nm		Premier potentiel d'ionisation, kJ/mol	Electronégativité relative (selon Pauling)
			atomique	de l'ion M^{2+}		
Be	4	$1s^22s^2$	0,1040	0,0139	899	1,5
Mg	12	$2s^22p^63s^2$	0,1279	0,0246	736	1,2
Ca	20	$3s^23p^64s^2$	0,1690	0,0538	590	1,0
Sr	38	$4s^24p^65s^2$	0,1836	0,0683	548	1,0
Ba	56	$5s^25p^66s^2$	0,2060	0,0866	502	0,9
Ra	88	$6s^26p^67s^2$	0,2042		510	0,9

Les éléments du sous-groupe considéré (à l'exception du béryllium) ont un caractère nettement métallique, ne cédant sous ce rapport qu'aux métaux alcalins. Ce caractère métallique va croissant du béryllium au radium, suite à l'augmentation progressive des rayons atomiques et ioniques.

§ 119. **Propriétés du béryllium, du magnésium et des métaux alcalino-terreux.** Tous ces éléments, de couleur blanc argent, sont légers (le radium excepté), bien que considérablement plus denses que les métaux alcalins. Le béryllium et le magnésium ont un réseau cristallin hexagonal. Le calcium, le strontium et le baryum cristallisent en un réseau cubique à faces centrées. C'est le béryllium qui forme le réseau cristallin le plus solide, car ses ions et ses atomes sont les plus petits. Cela fait que la dureté, les températures de fusion et d'ébullition du béryllium sont de loin supérieures à ces caractéristiques chez les autres éléments du sous-groupe.

Du point de vue chimique, les éléments en question se caractérisent par une activité élevée. Ils s'oxydent tous à l'air. La couche d'oxyde qui se forme à la surface du béryllium le recouvre solidement en le protégeant contre une oxydation plus poussée. La pellicule d'oxyde du magnésium et, surtout, des métaux alcalino-terreux, a des propriétés protectrices beaucoup plus faibles. Ces métaux réagissent sur l'eau en remplaçant son hydrogène ($Ca + 2H_2O = Ca(OH)_2 + H_2$), ainsi que sur les non-métaux O_2, Cl_2, S, N_2.

Il y a pourtant des écarts considérables dans l'activité des métaux considérés vis-à-vis des non-métaux, de l'eau et des acides. Le béryllium ne s'enflamme à l'air qu'à une température très élevée, le magnésium et le calcium à une température plus basse, tandis que le strontium et le baryum sont facilement inflammables. Au cours de l'interaction avec l'eau, le magnésium forme d'abord l'oxyde,

puis, par hydratation, l'hydroxyde de magnésium:

$$Mg + H_2O = MgO + H_2$$
$$MgO + H_2O = Mg(OH)_2$$

Les métaux alcalino-terreux réagissent sur l'eau en donnant des alcalis:

$$Ba + 2H_2O = Ba(OH)_2 + H_2$$

Parallèlement à l'accroissement des rayons des ions M^{2+} dans la série Be-Ba, la solubilité des hydroxydes $M(OH)_2$ augmente rapidement et leur caractère basique se renforce.

A l'exception de BeO, les oxydes de ces éléments possèdent un réseau cristallin ionique. Parmi les hydroxydes, seul $Be(OH)_2$ amorphe présente un caractère amphotère (de même que $Al(OH)_3$), se dissolvant aussi bien dans les acides que dans les bases:

$$Be(OH)_2 + 2KOH = K_2[Be(OH)_4]$$
$$Be(OH)_2 + 2HCl = BeCl_2 + 2H_2O$$

L'hydroxyde de magnésium, insoluble dans les alcalis, se dissout pourtant dans l'eau en présence de sels ammoniacaux par formation de l'hydroxyde d'ammonium peu dissociable:

$$Mg(OH)_2 + 2NH_4Cl = MgCl_2 + 2NH_4OH$$

Les hydroxydes de tous les éléments de ce sous-groupe se décomposent à chaud:

$$Ba(OH)_2 = BaO + H_2O$$

Les oxydes MO sont incolores, difficilement fusibles, résistants à la chaleur. On connaît les peroxydes suivants: MgO_2 (uniquement sous forme d'hydrate), CaO_2, SrO_2 et BaO_2. Le peroxyde de béryllium n'a jamais été obtenu. Les peroxydes s'hydrolysent fortement dans l'eau:

$$BaO_2 + 2H_2O = Ba(OH)_2 + H_2O_2$$

Ils entrent en réaction même avec les acides faibles:

$$BaO_2 + CO_2 + H_2O = BaCO_3 + H_2O_2$$

Les peroxydes se décomposent au-dessus de 800 °C:

$$2BaO_2 = 2BaO + O_2$$

Dans la série de tensions, ces métaux se situent, à gauche de l'hydrogène, suivant cet ordre: Ra, Ba, Sr, Ca, Mg, Be. Ils peuvent remplacer l'hydrogène dans les acides et l'eau, mais le béryllium ne décompose pas l'eau à cause de sa couche d'oxyde protectrice. La réaction du magnésium sur l'eau est très lente, elle s'accélère à chaud. Les autres métaux sont plus énergiques dans cette réaction.

Les métaux de ce sous-groupe, leurs oxydes et leurs hydroxydes forment avec les acides les sels correspondants:

$$Mg + H_2SO_4 = MgSO_4 + H_2$$
$$BaO + 2HCl = BaCl_2 + H_2O$$
$$Sr(OH)_2 + 2HNO_3 = Sr(NO_3)_2 + 2H_2O$$

Les sulfates, les carbonates et les phosphates de ces métaux ont une mauvaise solubilité dans l'eau, alors que leurs chlorures, bromures, iodures et nitrates s'y dissolvent bien. Les sulfures MS sont peu solubles dans l'eau et facilement hydrolysables. Les hydrogénocarbonates (qui ne sont connus qu'en solution dans l'eau) se forment à partir des carbonates:

$$MCO_3 + H_2O + CO_2 = M(HCO_3)_2$$

Lorsqu'on chauffe un hydrogénocarbonate en solution, il se décompose en laissant précipiter le carbonate:

$$Ba(HCO_3)_2 = BaCO_3\downarrow + CO_2\uparrow + H_2O$$

Ces métaux se combinent à l'azote en donnant des nitrures. Cette réaction se produit dans l'atmosphère d'azote, le métal étant porté à 900 °C:

$$3Be + N_2 = Be_3N_2$$

Les nitrures sont hydrolysés suivant la réaction

$$Ba_3N_2 + 6H_2O = 3Ba(OH)_2 + 2NH_3$$

Les combinaisons volatiles du calcium colorent la flamme en rouge-orange, les combinaisons du strontium et du radium en rouge de carmin et celles du baryum en vert-jaune.

§ 120. Calcium et ses composés. Dans le sous-groupe principal du groupe II, le calcium mérite une attention particulière. Nous nous étendrons donc un peu plus sur ses propriétés.

Le calcium est un métal blanc argent, malléable, fondant à 850 °C. Il est plus solide et dur que les métaux alcalins. C'est un métal actif qui réagit, dans les conditions ordinaires, sur l'oxygène atmosphérique, l'eau et les halogènes:

$$2Ca + O_2 = 2CaO + 2H_2O = Ca(OH)_2 + H_2$$
$$Ca + Cl_2 = CaCl_2$$

La réaction avec les autres non-métaux et l'hydrogène se produit à chaud:

$$3Ca + N_2 = Ca_3N_2$$
$$Ca + S = CaS$$
$$3Ca + 2P = Ca_3P_2$$
$$Ca + 2C = CaC_2$$
$$Ca + H_2 = CaH_2$$

Le calcium fixe l'oxygène et les halogènes des oxydes ou des halogénures des métaux moins actifs:

$$2Ca + TiO_2 = 2CaO + Ti$$
$$2Ca + TiCl_4 = 2CaCl_2 + Ti$$

Plusieurs composés du calcium sont utilisés par l'économie nationale, dont particulièrement $CaCO_3$, $CaSO_4$, $Ca_3(PO_4)_2$ et $CaCl_2$.

Le *carbonate de calcium* $CaCO_3$ est le principal constituant du calcaire, de la craie, du marbre. Le calcaire sert à préparer de la chaux (chaux vive ou calcinée, chaux éteinte ou blanche, chlorure de chaux ou poudre de blanchiment). La métallurgie consomme beaucoup de calcaire en qualité de fondant (*castine*). Sous forme de pierres concassées les calcaires sont utilisés pour empierrer les routes ou réduire l'acidité des sols.

La craie trouve des applications dans l'industrie papetière et dans l'industrie du caoutchouc (en tant que charge), dans la fabrication de poudre dentifrice ou de bâtons de craie pour écrire au tableau. Elle sert également à blanchir les murs.

Le marbre est un matériau de construction et de revêtement. On en fait, aussi, des panneaux de distribution d'électricité.

Le *sulfate de calcium* $CaSO_4$ est largement employé dans les travaux d'enduisage. en médecine: bandes et bandages plâtrés (v. § 71).

Le *phosphate de calcium* $Ca_3(PO_4)_2$, constituant essentiel des phosphorites et apatites. est la matière première de la production d'engrais phosphatés (v. § 87).

Le *chlorure de calcium* $CaCl_2$ est bien peu abondant dans la nature. Il se décompose à chaud suivant l'équation

$$CaCl_2 \cdot 6H_2O = CaCl_2 \cdot 2H_2O + 4H_2O\uparrow$$
$$CaCl_2 \cdot 2H_2O = CaCl_2 + 2H_2O\uparrow$$

Le chlorure de calcium anhydre est très hygroscopique, on l'utilise pour déshydrater liquides et gaz. La solution aqueuse de $CaCl_2$, dont la tension de vapeur est très faible, absorbe l'humidité de l'air et ne se dessèche pas pendant longtemps. Une route en terre battue ou en pierres concassées, arrosée de solution de $CaCl_2$, garde l'humidité bien plus longtemps que si on l'avait arrosée d'eau. Le chlorure de calcium est utilisable pour préparer des mélanges réfrigérants. Ainsi, le point de fusion d'un mélange constitué de 58,8 % de $CaCl_2 \cdot 6H_2O$ et de 41,2 % de neige est égal à —55 °C.

Les injections intraveineuses de $CaCl_2$ atténuent les spasmes cardiovasculaires, améliorent la coagulabilité sanguine, aident à traiter les inflammations, les œdèmes, les phénomènes allergiques.

§ 121. Dureté de l'eau et son élimination. Le carbonate de calcium contenu dans les roches naturelles se dissout partiellement sous

l'effet de l'eau et de l'oxyde de carbone (IV) en donnant l'hydrogénocarbonate : $CaCO_3 + CO_2 + H_2O = Ca(HCO_3)_2$. Ce dernier se retrouve dans les eaux souterraines et les rivières qui l'emportent très loin.

L'eau naturelle à forte teneur en ions Ca^{2+} et Mg^{2+} (sous forme de sels de Ca ou de Mg) est dite *dure*. Si cette teneur est faible (moins de 80 mg de Ca^{2+} ou 50 mg de Mg^{2+} par litre d'eau) ou inexistante, une telle eau naturelle est *douce*.

En eau dure, le savon mousse mal, car les sels de Ca et de Mg le fixent sous forme de combinaisons insolubles. Un savon est constitué, principalement, de sels sodiques des acides macromoléculaires $C_{17}H_{35}{-}\underset{\underset{O}{\|}}{C}{-}OH$ (acide stéarique) et $C_{15}H_{31}{-}\underset{\underset{O}{\|}}{C}{-}OH$ (acide oléique).

En eau dure, on a la réaction suivante :

$$2C_{17}H_{35}{-}\underset{\underset{O}{\|}}{C}{-}ONa + Ca^{2+} \rightarrow (C_{17}H_{35}{-}\underset{\underset{O}{\|}}{C}{-}O)_2Ca\downarrow + 2Na^+$$

L'action détergente du savon s'affaiblit donc sensiblement dans une eau dure. Dans une telle eau les légumes sont bien difficiles à cuire.

L'eau dure (calcaire) laisse dans les chaudières un dépôt de tartre :

$$Ca(HCO_3)_2 = CaCO_3\downarrow + CO_2\uparrow + H_2O$$

Le tartre conduit mal la chaleur, provoque une consommation accrue de combustible et accélère l'usure des chaudières.

On distingue la *dureté due aux carbonates* qui résulte de la présence, dans l'eau, d'hydrogénocarbonates de Ca et de Mg et la *dureté permanente* qui est due à la présence de sulfates et de chlorures de Ca et de Mg, corps qui ne se décomposent pas dans l'eau bouillante. Les hydrogénocarbonates sont faciles à éliminer par simple bouillissage de l'eau : les ions Ca^{2+} et Mg^{2+} forment alors des combinaisons insolubles($CaCO_3$ et $MgCO_3$), d'où le nom de *dureté temporaire*. La somme des deux duretés (permanente et temporaire) est la *dureté totale*. On l'élimine à l'aide de réactifs appropriés, tels que le carbonate de sodium ou le lait de chaux :

$$CaCl_2 + Na_2CO_3 = CaCO_3\downarrow + 2NaCl$$
$$Ca(HCO_3)_2 + Ca(OH_2) = 2CaCO_3\downarrow + 2H_2O$$

On peut également fixer les ions Ca^{2+} et Mg^{2+} par l'intermédiaire d'*échangeurs de cations*, corps complexes (composés macromoléculaires naturels du silicium et de l'aluminium), insolubles dans l'eau et capables d'échanger leur cations (Na^+ contre les cations Ca^{2+} et Mg^{2+} par exemple). Lorsqu'on fait passer de l'eau dure à travers une couche d'échangeur cationique, il y a échange de cations suivant la réaction $Ca^{2+} + Na_2R = 2Na^+ + CaR$ (R — groupe acide com-

plexe). Ainsi les ions Ca^{2+} (Mg^{2+}) sont éliminés de la solution. L'échangeur cationique peut être régénéré par une solution concentrée de NaCl : $CaR + 2NaCl = CaCl_2 + Na_2R$. Après un tel lavage l'échangeur cationique devient de nouveau utilisable pour l'épuration de l'eau.

§ 122. Etat naturel des éléments du sous-groupe principal du groupe II. Préparation et applications. L'activité chimique élevée de ces éléments exclue leur existence dans la nature à l'état libre. Les éléments les plus répandus à l'état combiné sont Ca (3,63 % massiques) et Mg (2,09 % massiques). La teneur en Ra de l'écorce terrestre ne s'élève qu'à 10^{-11} % (massiques). Les minéraux énumérés ci-après renferment tel ou tel élément du sous-groupe considéré : la *calcite* et l'*aragonite* $CaCO_3$, la *talcite* $Mg_3[Si_4O_{10}](OH)_2$, la *fluorite* CaF_2, le *béryl* $Be_3Al_2[Si_6O_{18}]$, la *célestine* $SrSO_4$, la *strontianite* $SrCO_3$, la *barythine* $BaSO_4$, la *withérite* $BaCO_3$. Le radium est contenu, en très faibles quantités, dans les minerais uranifères (0,3 grammes de Ra par tonne d'uranium).

La séparation de ces métaux se fait par électrolyse de leurs sels fondus (des chlorures le plus souvent), le strontium et le baryum étant extraits par aluminothermie :

$$4SrO + 2Al = 3Sr + \underset{\text{métaaluminate de strontium}}{SrO \cdot Al_2O_3}$$

$$4BaO + 2Al = 3Ba + \underset{\text{métaaluminate de baryum}}{BaO \cdot Al_2O_3}$$

Le béryllium trouve un large emploi dans la production de bronzes au béryllium (0,5 % massiques de Be), d'aciers alliés et d'autres alliages. Le cuivre additionné de béryllium a des caractéristiques mécaniques et anticorrosives améliorées. Le béryllium est utilisé dans les piles nucléaires en qualité de réflecteur des neutrons. Il sert également à fabriquer des sources de neutrons. On en fait les fenêtres des tubes à rayons X (il est 16-17 fois plus perméable aux rayons gamma que l'aluminium). On utilise BeO (F = 2550 °C) pour confectionner des creusets réfractaires.

Le magnésium est un constituant important des alliages légers répondant aux compositions suivantes (% massiques) : 89-91 d'Al et 9-11 de Mg (*magnalium*) ; jusqu'à 10,5 d'Al, 4,5 de Zn, 17 de Mn et jusqu'à 83 de Mg (*électron*). Ces alliages ont de bonnes caractéristiques mécaniques et anticorrosives, sont antimagnétiques et ne jettent pas d'étincelles sous l'action de chocs ou du frottement. On les emploie dans la construction aéronautique et dans la production de moyens de transport terrestre. Le magnésium est utilisé pour obtenir des métaux à partir de leurs oxydes ou chlorures difficiles à

réduire. La faculté qu'a le magnésium de brûler à l'air d'une flamme éblouissante, riche en rayons à ondes courtes, conditionne son emploi en pyrotechnie et en photographie. Parmi ses composés, la *magnésie calcinée* MgO (F = 2800 °C), préparée par calcination de la magnésite $MgCO_3$, présente un grand intérêt pratique. Elle sert à produire des matériaux réfractaires (chamotte) et du ciment magnésien (mélange de MgO calciné à 800 °C avec une solution à 30 % de $MgCl_2$) dont on fait des éléments et des structures des constructions. légers. réfractaires et imperméables au son.

On utilise le calcium en qualité de réducteur des oxydes de plusieurs métaux rares, ainsi que pour obtenir des alliages durs avec le plomb.

Le strontium et le baryum ne trouvent qu'une application limitée. Ainsi, le baryum est introduit dans certains alliages (*régules au plomb*). On se sert du *sulfate de baryum* pour fabriquer la peinture décorative lithopone ($BaSO_4 + ZnS$) et le papier glacé, ainsi que pour diagnostiquer certaines maladies. Les nitrates et autres sels de strontium et de baryum s'emploient pour fabriquer des fusées de signalisation, des balles et des obus traceurs.

MÉTAUX DU SOUS-GROUPE SECONDAIRE DU GROUPE II (FAMILLE DU ZINC)

§ **123. Généralités.** Ce sous-groupe comprend le zinc, le cadmium et le mercure. Ce sont des éléments *d* dont toutes les orbitales *d* sont occupées (*Tableau 28*). Dans toutes leurs combinaisons, ils

Tableau 28

Quelques caractéristiques des atomes des éléments de la famille du zinc

Elé-ment	Numéro atomique	Configuration des deux dernières couches électroniques (état fondamental)	Rayon, nm		Premier potentiel d'ionisation, kJ/mol	Electronégativité relative (selon Pauling)
			atomique	de l'ion M^{2+}		
Zn	30	$3s^23p^63d^{10}4s^2$	0,1065	0,0311	907	1,6
Cd	48	$4s^24p^64d^{10}5s^2$	0,1184	0,0507	866	1,7
Hg	80	$5s^25p^65d^{10}6s^2$	0,1126	0,0605	1004	1,9

présentent le degré d'oxydation +2 (seul le mercure peut avoir le degré « formel » +1 dans les combinaisons de structure —Hg—Hg—). A la différence des métaux alcalino-terreux, l'avant-dernier niveau énergétique de Zn, Cd et Hg renferme non pas 8, mais 18 électrons, d'où la différence considérable entre les propriétés des éléments de ces deux sous-groupes, alors que l'existence d'une certaine analogie

s'explique par la présence de deux électrons *s* sur le niveau périphérique des éléments du sous-groupe principal et du sous-groupe secondaire. Les atomes (et les ions) de la famille du zinc sont plus petits que les atomes et les ions des éléments correspondants du sous-groupe principal. Voilà pourquoi les premiers sont chimiquement moins actifs que les seconds: à la température normale, ils sont plus difficiles à oxyder et n'entrent pas en réaction avec l'eau. La densité de ces métaux croît du zinc (7 130 kg/m³) au mercure (13 600 kg/m³), alors que les températures de fusion et d'ébullition, ainsi que la dureté, vont décroissant. Ainsi, le zinc fond à 419,4 °C et le mercure à —38,9 °C.

§ 124. Propriétés du zinc, du cadmium et du mercure. A l'état libre, les éléments de la famille du zinc sont colorés en blanc argent. Le zinc est fragile à la température ordinaire, mais porté à 100-150 °C, il devient ductile et se prête aisément au laminage. A 200 °C, le zinc redevient fragile (il est alors facilement réduit en poudre). Le cadmium est beaucoup plus ductile que le zinc. Il présente une bonne malléabilité et s'étire en fil dans les conditions normales, devenant cassant dès 80 °C. Le mercure est liquide dans les conditions ordinaires. Il forme des alliages liquides ou solides, dits *amalgames*, avec plusieurs métaux, tels que Na, K, Ag, Au, Zn, Cd, Sn, Pb. Notons que ce sont de préférence des métaux situés au voisinage du mercure dans la classification périodique.

Bien que l'énergie d'ionisation du cadmium soit inférieure à celle du zinc, ce premier est également stable à l'air et dans l'eau, étant protégé par une couche d'oxyde résistante. Le mercure liquide, dépourvu d'une telle protection, est néanmoins aussi stable dans ces deux milieux: son potentiel d'ionisation élevé explique ce phénomène.

Les oxydes de ces trois métaux sont pratiquement insolubles dans l'eau. Les hydroxydes de zinc et de cadmium se forment lorsque leurs sels en solution sont mis en contact avec des quantités équivalentes d'alcalis:

$$ZnSO_4 + 2NaOH = Na_2SO_4 + Zn(OH)_2\downarrow$$

$$CdCl_2 + 2KOH = 2KCl + Cd(OH)_2\downarrow$$

Ces hydroxydes se décomposent à chaud en libérant de l'eau:

$$Zn(OH)_2 \xrightarrow{150\ °C} ZnO + H_2O$$

$$Cd(OH)_2 \xrightarrow{300\ °C} CdO + H_2O$$

L'hydroxyde de mercure, instable, se décompose dès qu'il s'est formé:

$$Hg(NO_3)_2 + 2NaOH = 2NaNO_3 + Hg(OH)_2 = 2NaNO_3 + HgO + H_2O$$

L'hydroxyde de zinc se dissout facilement dans un excès d'alcalis en donnant des *hydroxozincates*:

$$Zn(OH)_2 + 2KOH = K_2[Zn(OH)_4]$$

L'hydroxyde de cadmium ne se dissout que dans des alcalis concentrés bouillants en formant des hydroxocadmiates:

$$Cd(OH)_2 + 2NaOH = Na_2[Cd(OH)_4]$$

Les hydroxydes de zinc et de cadmium sont solubles dans l'ammoniac en solution aqueuse. Ils forment alors des complexes dits *ammoniacates*:

$$Zn(OH)_2 + 4NH_3 = [Zn(NH_3)_4](OH)_2$$
$$Cd(OH)_2 + 4NH_3 = [Cd(NH_3)_4](OH)_2$$

Les oxydes de tous les éléments considérés, ainsi que les hydroxydes de zinc et de cadmium, forment des sels avec les acides:

$$ZnO + 2HCl = ZnCl_2 + H_2O$$
$$Cd(OH)_2 + H_2SO_4 = CdSO_4 + 2H_2O$$

Le zinc, le cadmium et le mercure réagissent directement sur les halogènes et le soufre (combinaisons MX_2 et MS). Les sulfures de ces éléments ne se dissolvent pratiquement pas dans l'eau. Le sulfure de zinc ZnS est soluble dans les acides minéraux; le sulfure de cadmium CdS, dans l'acide nitrique chaud et dans l'acide sulfurique bouillant; le sulfure de mercure HgS, dans l'eau régale.

Le zinc et le cadmium, situés à gauche de l'hydrogène dans la série de tensions, se dissolvent dans les acides dilués avec dégagement d'hydrogène. Le zinc est également soluble dans les solutions aqueuses d'alcalis:

$$Zn + 2NaOH + 2H_2O = Na_2[Zn(OH)_4] + H_2$$

Le mercure qui se trouve à droite de l'hydrogène dans la série de tensions, ne se dissout que dans l'acide nitrique concentré et dans l'acide sulfurique concentré chaud:

$$Hg + 4HNO_3 = Hg(NO_3)_2 + 2NO_2 + 2H_2O$$
$$2Hg + 2H_2SO_4 = Hg_2SO_4 + SO_2 + 2H_2O$$

L'action de l'acide nitrique dilué sur le mercure pris en excès conduit au nitrate de mercure (I):

$$6Hg + 8HNO_3 = 3Hg_2(NO_3)_2 + 2NO + 4H_2O$$

A la différence du zinc et du cadmium, les atomes de mercure peuvent se lier entre eux par une liaison covalente, en formant le groupe H: Hg· dont chaque atome est au degré d'oxydation +1. Les oxydants font croître, sans difficulté, le degré d'oxydation du mercure ($Hg_2Cl_2 + Cl_2 = 2HgCl_2$) et les réducteurs transforment

Hg^{2+} en Hg_2^{2+} et puis en mercure métallique:

$$Hg(NO_3)_2 + Hg = Hg_2(NO_3)_2$$
$$2HgCl_2 + SnCl_2 = Hg_2Cl_2 + SnCl_4$$
$$Hg_2Cl_2 + SnCl_2 = 2Hg + SnCl_4$$

Toutes les combinaisons des éléments de la famille du zinc sont toxiques (surtout les composés du mercure). La vapeur de mercure est également très toxique.

Le soufre fixe le mercure en sulfure. Voilà pourquoi on répand du soufre pulvérulent dans les endroits où l'on a laissé couler du mercure. La « démercuration » se fait aussi avec du chlorure de fer $FeCl_3$.

§ 125. Eléments de la famille du zinc dans la nature. Préparation et applications. Le zinc et le cadmium, chimiquement actifs, ne se rencontrent qu'à l'état combiné, la proportion du zinc dans l'écorce terrestre ($1{,}1 \cdot 10^{-2}$ % massiques) étant de loin supérieure à la teneur en cadmium ($1{,}5 \cdot 10^{-5}$ % massiques). Le soufre est, ainsi que le cadmium, peu abondant dans la nature ($0{,}8 \cdot 10^{-5}$ % massiques). Le mercure naturel peut être combiné ou libre. On trouve du zinc et du cadmium (sous forme de sulfures ZnS et CdS) dans les minerais plombo-zincifères ou plomb-zinc-cuivre. Les minéraux zincifères d'intérêt pratique sont la *sphalérite* (*blende de zinc*) ZnS et la *smithsonite* $ZnCO_3$, pour le mercure, c'est le *cinabre* HgS.

La réduction du zinc et du cadmium contenus dans les minerais sulfurés est effectuée en deux étapes. D'abord, le minerai est soumis au grillage oxydant, au cours duquel le soufre est éliminé (consumé):

$$2ZnS + 3O_2 = 2ZnO + 2SO_2\uparrow$$

Ensuite, le minerai grillé est réduit par le carbone:

$$ZnO + C = Zn + CO\uparrow$$

Lors du grillage du cinabre HgS en présence d'oxygène de l'air, la réduction se produit en une seule étape, vu l'instabilité thermique de HgO:

$$HgS + O_2 \xrightarrow{850\ ^\circ C} Hg + SO_2$$

Il existe un autre procédé industriel où le minerai renfermant du sulfure de zinc est soumis au grillage, les produits de la réaction étant extraits du minerai grillé à l'aide de l'acide sulfurique dilué:

$$ZnO + H_2SO_4 = ZnSO_4 + H_2O$$

Le sulfate de zinc en solution est électrolysé: le zinc est déposé sur la cathode. Le cadmium est déplacé de son sulfate en solution par le zinc métallique.

24—01151

Le zinc est utilisé principalement pour préparer des alliages et pour revêtir des métaux. Parmi les alliages du zinc, nous citerons le *laiton*: 60 % massiques de Cu et 40 % de Zn, et l'*argentan* (*maillechort*): 65 % de Cu, 15 % de Ni et 20 % de Zn. L'oxyde, le sulfate, le chlorure et le sulfure de zinc présentent un grand intérêt pratique. L'*oxyde de zinc* ZnO sert de base au blanc de zinc qui présente un bon pouvoir couvrant et une bonne stabilité chimique. L'industrie du caoutchouc consomme beaucoup de ZnO (charge du caoutchouc dans la fabrication de pneus). Il entre dans la composition de quelques verres et glaçures. Le *sulfate de zinc* $ZnSO_4$ sert à imprégner le bois (traitement fongicide) et le *chlorure de zinc* $ZnCl_2$ à fabriquer des couleurs minérales et à nettoyer les surfaces lors du brasage du laiton, du cuivre, du fer. Le *sulfure de zinc* ZnS est utilisé dans le lithopone (peinture décorative composée de ZnS et de $BaSO_4$), ainsi que pour confectionner des luminophores. Mélangé au sulfure de cadmium CdS, il sert à fabriquer des écrans et des tubes cathodiques de télévision.

Le cadmium est essentiellement utilisé dans divers alliages. Le cuivre additionné de cadmium devient beaucoup plus résistant.

Le cadmium possède une propriété importante: il absorbe bien les neutrons. Des barres en cadmium sont utilisées pour contrôler la réaction de fission de l'uranium dans les réacteurs nucléaires.

Des sels de cadmium servent le plus souvent à fabriquer des peintures caractérisées par une grande diversité des couleurs et par un bon éclat. Ainsi, le *sulfure de cadmium* CdS est le constituant principal des peintures cadmopone ($CdS + BaSO_4$) et zincocadmopone ($ZnS + CdS + BaSO_4$) dont la couleur imite l'ivoire.

Le *séléniure de cadmium* CdSe est ajouté au verre pour obtenir une couleur rubis. Les *halogénures de cadmium* (qui colorent la flamme en bleu) sont utilisés en pyrotechnie.

L'industrie électrotechnique est le principal utilisateur du mercure (redresseurs, lampes à lumière du jour, lampes de quartz à mercure). On l'emploie dans divers appareils de mesure (baromètres, manomètres, thermomètres). Beaucoup de mercure est consommé pour préparer le *fulminate de mercure* $Hg(CNO)_2$, explosif, dont on charge les amorces percutantes.

Des sels de mercure trouvent leur place en médecine, en agriculture (pesticides), ainsi que dans la fabrication de couleurs minérales. Ainsi, l'*arséniate acide de mercure* $HgHAsO_4$ est un composant des peintures hydrofuges et toxiques (antisalissure) pour navires de mer. Le *chlorure mercurique* $HgCl_2$ en solution aqueuse diluée (au 1 : 1000e) est utilisé en médecine comme désinfectant. [Le chlorure de mercure (II), dit aussi *sublimé corrosif*, est un des plus forts poisons, alors que le *calomel* Hg_2Cl_2 n'est pas toxique.] Le *sulfate de mercure* $HgSO_4$

est un catalyseur précieux que l'on applique dans la production de certains produits organiques (aldéhyde acétique, anhydride phtalique...).

MÉTAUX DU SOUS-GROUPE PRINCIPAL DU GROUPE III

§ 126. Généralités. Ce sous-groupe comprend quatre métaux: aluminium, gallium, indium et thallium. Ces métaux sont des éléments *p* dont l'atome a sur son niveau énergétique externe trois électrons de valence: deux sur le sous-niveau *s* et un sur le sous-niveau *p* (*Tableau 29*). Lorsque l'atome s'excite, un des électrons *s*

Tableau 29

Quelques caractéristiques des atomes des métaux du sous-groupe principal du groupe III

Elément	Numéro atomique	Configuration des deux dernières couches électroniques (état fondamental)	Rayon, nm		Premier potentiel d'ionisation, kJ/mol	Electronégativité relative (selon Pauling)
			atomique	de l'ion M^{3+}		
Al	13	$2s^22p^63s^23p^1$	0,1312	0,0221	577	1,5
Ga	31	$3s^23p^63d^{10}4s^24p^1$	0,1254	0,0298	581	1,6
In	49	$4s^24p^64d^{10}5s^25p^1$	0,1382	0,0481	556	1,7
Tl	81	$5s^25p^65d^{10}6s^26p^1$	0,1319	0,0580	590	1,8

du niveau périphérique passe sur le sous-niveau *p*. Ces métaux sont donc normalement trivalents (et le thallium aussi monovalent). Le caractère métallique augmente de l'aluminium au thallium.

Les oxydes et les hydroxydes d'aluminium, de gallium et d'indium sont amphotères. Les oxydes de thallium (Tl_2O et Tl_2O_3) sont uniquement basiques. Le gallium et l'indium ont des réseaux cristallins que l'on ne rencontre pas, normalement, chez les métaux (rhombique pour le gallium, tétragonal pour l'indium). Dans le réseau du gallium, ce ne sont pas des atomes ou ions individuels qui occupent les nœuds, mais les molécules diatomiques Ga_2, faciles à détruire: le gallium fond à 30 °C. Dans le gallium fondu les molécules diatomiques sont en partie dissociées. On y trouve des atomes et des ions liés entre eux par une liaison métallique: le gallium liquide conduit mieux l'électricité que le gallium solide.

§ 127. Propriétés de l'aluminium, du gallium, de l'indium et du thallium. Tous les quatre sont des métaux blancs argentés, relativement mous et ductiles. Leur densité croît de l'aluminium au thallium. De tous ces métaux le gallium est le plus dur, tandis que

son point de fusion est le moins élevé (30 °C). L'aluminium possède la meilleure conductivité électrique. Chimiquement, l'aluminium, le gallium et l'indium présentent de grandes analogies. A l'air, ils se recouvrent tous d'une couche d'oxyde bien résistante. Leur activité chimique élevée devient particulièrement manifeste après élimination de cette couche. Ils réagissent sur les non-métaux (halogènes, soufre), donnant des combinaisons de degré d'oxydation +3. Ainsi, le gallium réagit à froid sur tous les halogènes, à l'exception de l'iode:

$$2Ga + 3Cl_2 = 2GaCl_3$$

L'aluminium, le gallium et l'indium ont un comportement variable vis-à-vis de l'eau. L'aluminium dépouillé de sa couche protectrice réagit rapidement sur l'eau à température normale:

$$2Al + 6H_2O = 2Al(OH)_3 + 3H_2$$

Le gallium ne décompose pas l'eau et l'indium en est lentement corrodé. Tous les trois métaux dégagent l'hydrogène des acides dilués:

$$2Al + 3H_2SO_4 = Al_2(SO_4)_3 + 3H_2$$
$$2Ga + 6HCl = 2GaCl_3 + 3H_2$$
$$2In + 6HCl = 2InCl_3 + 3H_2$$

Mais le thallium est pratiquement insoluble dans ces deux acides, car sa surface se recouvre rapidement d'une pellicule dense et peu soluble de chlorure $TlCl$ ou de sulfate Tl_2SO_4.

L'acide nitrique concentré, à froid, ne dissout pas l'aluminium, car il en est vite oxydé en un oxyde insoluble dans les acides. Par contre, le gallium et l'indium sont solubles dans l'acide nitrique concentré.

L'aluminium et le gallium présentent une bonne solubilité dans les solutions alcalines (l'indium ne s'y dissout que lentement) avec formation de sels: *hydroxoaluminates*, *hydroxogallates* et *hydroxoindates*:

$$2Al + 6KOH + 6H_2O = 3H_2 + 2K_3[Al(OH)_6]$$

hexahydroxoaluminate de potassium

L'aluminium à l'état anhydre peut être substitué, dans ses sels, par un métal plus actif, tel que le potassium *:

$$3K + AlCl_3 = 3KCl + Al$$

Le thallium présente des analogies avec l'argent, ainsi qu'avec ses voisins immédiats dans la période: le mercure et le plomb. Il ne

* C'est suivant cette réaction que l'aluminium à l'état libre fut obtenu pour la première fois (en 1827).

réagit sur l'eau qu'en présence d'oxygène:

$$4Tl + 2H_2O + O_2 = 4TlOH$$

Le thallium entre facilement en réaction avec les halogènes. Il interagit à chaud avec le soufre, se dissout aisément dans l'acide nitrique. Le thallium ne réagit pas sur les alcalis.

§ 128. Etat naturel des éléments du sous-groupe principal du groupe III. Préparation et applications. Ces éléments se rencontrent dans la nature uniquement sous forme de combinaisons. D'après son abondance l'aluminium occupe la troisième position parmi tous les éléments, après l'oxygène et le silicium (sa proportion dans l'écorce terrestre s'élève à 8,13 % massiques). Le gallium, l'indium et le thallium sont des éléments assez peu répandus: les teneurs respectives sont égales à $1,7\cdot10^{-3}$, $1\cdot10^{-5}$ et $3\cdot10^{-5}$ % (massiques). Ces éléments sont disséminés dans différents minéraux et roches.

Le gallium, l'indium et le thallium sont tirés des résidus de minerais non ferreux que l'on soumet à un traitement chimique complexe. Ainsi, le gallium est obtenu par électrolyse de $Ga(OH)_3$ dans NaOH fondu (l'électrolyte contient ces deux hydroxydes dans le rapport de 1 à 6). L'indium se prépare par électrolyse d'$InCl_3$ à l'état fondu, l'opération s'effectuant en deux étapes. D'abord, le chlorure d'indium est électrolysé avec une cathode en mercure: l'indium métallique libéré à la cathode forme un amalgame avec le mercure. Cet amalgame qui renferme 30 à 40 % (massiques) d'indium est ensuite placé dans un autre électrolyseur où il joue le rôle d'anode, la cathode étant constituée par de l'indium pur à l'état liquide, le chlorure d'indium fondu servant d'électrolyte. Le passage du courant provoque les réactions:

$$\text{A l'anode: } In - 3e = In^{3+}$$

$$\text{A la cathode: } In^{3+} + 3e = In$$

L'indium obtenu par ce procédé est très pur. On peut également le tirer du chlorure d'indium en solution par l'action du zinc:

$$2In^{3+} + 3Zn = 3Zn^{2+} + 2In$$

Le zinc sert aussi à isoler le thallium de la solution de Tl_2SO_4:

$$Zn + Tl_2SO_4 = 2Tl + ZnSO_4$$

L'Union Soviétique dispose de grosses réserves de minerais d'aluminium. Des gisements de *boxites* qui renferment, à côté d'$Al_2O_3\cdot H_2O$ (32 à 60% massiques), des combinaisons du fer et du silicium (Fe_2O_3, SiO_2), se trouvent dans l'Oural, en Bachkirie et au Kazakhstan. Un minéral aluminifère important est la *néphéline* (*néphélite*) $Na[AlSiO_4]$ (l'aluminium est élaboré par fusion de ce minéral). En U.R.S.S., la néphéline gît, avec l'apatite, dans les

Khibines. Des gisements de minerais d'aluminium existent également en Sibérie.

L'aluminium est extrait de ses minerais par électrolyse. Préalablement, la matière première est soigneusement débarrassée des impuretés (Fe_2O_3, SiO_2), car au cours de l'électrolyse d'Al_2O_3, le fer et le silicium dont les potentiels de décomposition sont moins élevés, se déposeraient sur la cathode en même temps que l'aluminium.

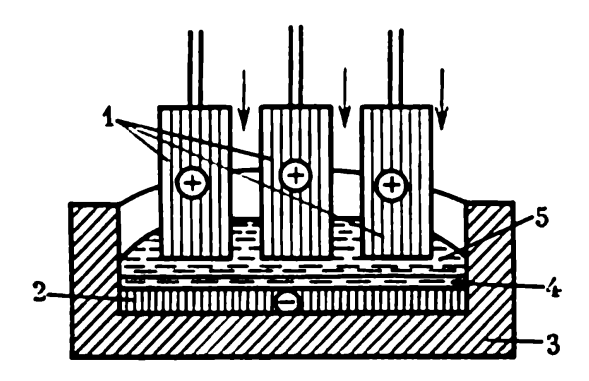


Fig. 74. Préparation de l'aluminium par électrolyse du mélange Al_2O_3-Na_3AlF_6 à l'état fondu :
1 — anodes en pâte de graphite ; 2 — cathode (sole du four) ; 3 — corps du four ; 4 — aluminium liquide ; 5 — mélange fondu

L'électrolyse d'un oxyde d'aluminium (III) pur et anhydre présente de grandes difficultés, puisque Al_2O_3 ne conduit pas l'électricité et ne fond qu'à 2050 °C. Voilà pourquoi on soumet à l'électrolyse une solution à 10 % d'oxyde d'aluminium (III) dans la *cryolithe* * $Na_3[AlF_6]$ fondue à 900-950 °C.

L'électrolyseur pour élaboration d'aluminium se compose d'une enveloppe en tôle de fer, revêtue à l'intérieur de briques réfractaires (fig. 74). Le fond (sole) en graphite sert de cathode. Les anodes sont des armatures d'aluminium remplies de pâte de graphite. Dans la cryolithe fondue, l'oxyde d'aluminium (III) se dissocie en ions:

$$Al_2O_3 \rightleftarrows Al^{3+} + AlO_3^{3-} \quad \text{et} \quad 2Al_2O_3 \rightleftarrows Al^{3+} + 3AlO_2^-$$

Le passage du courant électrique provoque la libération d'aluminium à la cathode, alors qu'à l'anode il y a décharge d'anions et dégagement d'hydrogène atomique qui oxyde les anodes en graphite:

* La cryolithe est bien rare dans la nature. On la prépare artificiellement par action de l'acide fluorhydrique sur l'hydroxyde d'aluminium, suivie de neutralisation de la solution acide par Na_2CO_3 :

$$Al(OH)_3 + 3HF = AlF_3 + 3H_2O$$
$$Na_2CO_3 + 2HF = 2NaF + CO_2 + H_2O$$
$$AlF_3 + 3NaF = Na_3[AlF_6]$$

A la cathode: $Al^{3+} + 3e \rightarrow Al$

A l'anode: $2AlO_3^{3-} - 6e \rightarrow Al_2O_3 + 3O$

L'aluminium, plus dense qu'Al_2O_3 en solution dans la cryolithe, s'accumule au fond de l'électrolyseur. On l'en évacue de temps en temps, tout en alimentant la solution en nouvelles doses d'oxyde d'aluminium (III). Les anodes à graphite usées sont remplacées de façon automatique.

L'aluminium présente le plus grand intérêt pratique parmi les métaux du groupe III. On en obtient des alliages légers à excellentes caractéristiques mécaniques (résistance, dureté, etc.), dont le plus important pour l'industrie aéronautique et automobile est le *duralumin*, de composition suivante (% massiques): Al (94), Cu (4), Mg, Mn, Fe, Si (0,5 chacun). Cet alliage, aussi résistant que l'acier, est presque 3 fois plus léger. Il est facile à laminer, étirer (tréfiler), emboutir et filer. L'alliage aluminium-magnésium (*magnalium*) sert à fabriquer des structures de navire (de mer ou de rivière), des évaporateurs pour réfrigérateurs ménagers, des citernes pour produits alimentaires. L'alliage aluminium-manganèse est utilisé pour produire des radiateurs d'auto et de tracteur. Le génie civile utilise des alliages de l'aluminium avec le magnésium et le silicium (*mousse d'aluminium*).

On fait en aluminium des appareils chimiques, des câbles électriques, des condensateurs, des miroirs. L'aluminium réduit certains métaux oxydés (chrome, manganèse):

$$Cr_2O_3 + 2Al = Al_2O_3 + 2Cr$$

Cette réduction est possible, vu la grande affinité chimique de l'aluminium pour l'oxygène. Ainsi, la réaction

$$4Al + 3O_2 = 2Al_2O_3$$

dégage une chaleur très importante (1672 kJ/mol).

Une application très importante de l'aluminium est la *calorisation* (*aluminiage*, *aluminisation*): saturation en aluminium des surfaces en acier ou en fonte pour les protéger contre l'oxydation à une température allant jusqu'à 900 °C. La calorisation est effectuée en plongeant l'objet à protéger dans de l'aluminium fondu ou, plus souvent, en chauffant la pièce à traiter avec un mélange d'aluminium pulvérulent et d'oxyde d'aluminium (III). L'aluminium pénètre dans la couche superficielle de la pièce, en formant avec le fer une solution solide.

En U.R.S.S., au cours du dixième quinquennat la production d'aluminium a été multipliée par 1,2-1,3.

Les composés d'aluminium ayant un intérêt pratique sont l'oxyde, le chlorure et le sulfate $Al_2(SO_4)_3 \cdot 18H_2O$, ainsi que l'alun de

potassium $KAl(SO_4)_2 \cdot 12H_2O$. La *chamotte* (*brique réfractaire*) renferme 45 % (massiques) d'oxyde d'aluminium Al_2O_3. Le *chlorure d'aluminium* $AlCl_3$ sert de catalyseur dans la transformation de pétrole et dans diverses synthèses organiques. Le *sulfate d'aluminium* est appliqué à l'épuration de l'eau, car le précipité $Al(OH)_3$ qu'il forme par hydrolyse entraîne les particules en suspension, les bactéries, etc. L'*alun de potassium* sert à tanner les peaux et à mordancer les tissus de coton à teindre.

Le bas point de fusion (29,8 °C) et le haut point d'ébullition (2237 °C) du gallium déterminent son utilisation, à l'état liquide, dans les thermomètres de quartz à hautes températures, ainsi que dans la préparation d'alliages à bas point de fusion. Le thallium (très pur) est utilisé dans la fabrication de semiconducteurs pour « doper » le germanium et le silicium (ainsi on améliore la conductibilité « par trous »).

Les composés intermétalliques que le gallium forme avec l'antimoine et l'arsenic possèdent eux-mêmes des propriétés semiconductrices.

On fait d'indium des réflecteurs de haute qualité. Les alliages Ga-Al, In-Pb servent de brasures. Le thallium entre dans la composition d'alliages pour paliers et d'alliages résistants aux acides. L'alliage qui renferme 10 % de Tl, 20 % de Sn et 70 % de Pb résiste même à un mélange d'acides sulfurique, chlorhydrique et nitrique.

MÉTAUX DU SOUS-GROUPE SECONDAIRE DU GROUPE III. LANTHANIDES ET ACTINIDES

§ 129. Généralités. Ce sous-groupe comprend le scandium, l'yttrium, le lanthane, l'actinium, ainsi que deux familles de quatorze éléments chacune qui suivent le lanthane et l'actinium dans la classification périodique de Mendéléev et qu'on appelle respectivement *lanthanides* et *actinides*.

Tableau 30

Quelques caractéristiques des atomes des éléments de la famille du scandium

Elément	Numéro atomique	Configuration des deux dernières couches électroniques (état fondamental)	Rayon, nm		Premier potentiel d'ionisation, kJ/mol	Electronégativité relative (selon Pauling)
			atomique	de l'ion M^{3+}		
Sc	21	$3s^23p^63d^14s^2$	0,1570	0,0493	632	1,3
Y	39	$4s^24p^64d^15s^2$	0,1693	0,0640	615	1,3
La	57	$5s^25p^65d^16s^2$	0,1915	0,0819	540	1,1
Ac	89	$6s^26p^66d^17s^2$	0,1895		665	1,1

Les atomes de ces éléments disposent de trois électrons de valence: deux électrons dans l'état *s* sur le niveau périphérique et un dans l'état *d* sur l'avant-dernier niveau (*Tableau 30*). Les métaux de la famille du scandium sont des éléments *d* normalement trivalents. Leurs atomes se rapprochent des atomes des éléments du sous-groupe principal, quant au nombre d'électrons de valence, mais en diffèrent pour ce qui concerne la configuration des deux derniers niveaux énergétiques. Vu la grosse taille de leurs atomes et ions et la présence de deux électrons seulement sur le niveau externe, les éléments du sous-groupe secondaire sont des métaux plus francs que les éléments du sous-groupe principal. Ce caractère métallique accusé les fait ressembler, quelque peu, aux métaux alcalino-terreux.

§ 130. Propriétés des métaux de la famille du scandium. Ce sont, à l'état libre, des métaux blanc argent. Ils ne cèdent en activité chimique qu'aux métaux alcalins et alcalino-terreux. Leur réactivité croît de façon significative dans la série Sc-Y-La-Ac. Au contact de l'air ces éléments se recouvrent vite d'une couche d'oxyde qui les préserve de l'oxydation ultérieure. Ils réagissent à chaud sur la plupart des non-métaux et, à l'état fondu, sur les métaux. Le lanthane, porté à 450 °C dans l'atmosphère d'oxygène, s'enflamme et brûle en se transformant en oxyde La_2O_3. A haute température, il entre en réaction avec l'azote pour former un nitrure noir:

$$2La + N_2 = 2LaN$$

On peut juger de l'accroissement de l'activité chimique du scandium au lanthane d'après les quantités d'énergie dégagées au cours de l'interaction de ces métaux avec des non-métaux actifs (en kJ/mol):

	Oxydes	Chlorures
Scandium	1722	928
Yttrium	1840	987
Lanthane	1915	1109

Le scandium (ainsi que son oxyde et son hydroxyde) est le seul à manifester un faible caractère amphotère (analogie avec l'aluminium). Ainsi, il se dissout un peu, à chaud, dans des solutions aqueuses d'alcalis en formant des *hexahydroxoscandates*:

$$2Sc + 6H_2O + 6KOH = 3H_2 + 2K_3[Sc(OH)_6]$$

L'oxyde de scandium (III) donne des scandates par fusion en présence d'alcalis:

$$Sc_2O_3 + 2NaOH = 2NaScO_2 + H_2O$$

L'hydroxyde de scandium est soluble dans les solutions alcalines:

$$Sc(OH)_3 + 3NaOH = Na_3[Sc(OH)_6]$$

Le scandium et ses analogues précèdent l'hydrogène dans la série de tensions (le potentiel d'électrode du lanthane vaut —2,24 V). Le scandium ne réagit pas sur l'eau, tandis que le lanthane la décompose lentement dès les conditions normales:

$$2La + 6H_2O = 2La(OH)_3 + 3H_2$$

Les métaux considérés se dissolvent aisément dans les solutions diluées de HCl et H_2SO_4:

$$2Sc + 6HCl = 2ScCl_3 + 3H_2$$

et réduisent en ammoniac un acide nitrique très dilué:

$$8Sc + 30HNO_3 = 8Sc(NO_3)_3 + 3NH_4NO_3 + 9H_2O$$

§ 131. Eléments de la famille du scandium dans la nature. Préparation et applications. Les éléments en question sont très dispersés à l'état naturel (le scandium a été découvert dans la *thortvéitite* $Sc_2O_3 \cdot 2SiO_2$). Leurs concentrations respectives (% massiques) dans l'écorce terrestre sont les suivantes: $2 \cdot 10^{-3}$ (Sc), $2,8 \cdot 10^{-3}$ (Y), $1,8 \times 10^{-3}$ (La), $6 \cdot 10^{-15}$ (Ac). Le scandium, l'yttrium et le lanthane voisinent, dans les minerais, avec les lanthanides, le zirconium, le hafnium, le thorium, etc. L'actinium a été trouvé dans les minerais uranifères. On prépare Sc, Y, La et Ac à l'état libre par électrolyse des chlorures fondus ou par métallothermie.

Aujourd'hui, les éléments de cette famille, ainsi que leurs combinaisons, trouvent des applications dans le matériel de pointe. On se sert du scandium pur pour préparer des alliages qui résistent à des températures très élevées. L'yttrium est utilisé comme dope dans la fabrication d'alliages spéciaux, le lanthane et son oxyde servent à absorber les traces de gaz (O_2, CO_2, N_2) dans les appareils à vide poussé. De plus, La_2O_3 est utilisé pour fabriquer des glaçures et des verres optiques pour objectifs photographiques.

§ 132. Lanthanides. *Généralités.* Dans la sixième période de la classification périodique des éléments, le lanthane (numéro atomique 57) est immédiatement suivi de 14 éléments numérotés de 58 à 71. Les propriétés de ces éléments sont analogues à celles du lanthane, d'où leur nom générique de *lanthanides*. On les appelle aussi *éléments des terres rares*.

Dans la série Ce-Lu, au fur et à mesure que la charge nucléaire des atomes s'accroît, les nouveaux électrons remplissent non pas le sous-niveau 5*d*, mais le sous-niveau 4*f* (*Tableau 31*). Dans l'atome de cérium, l'électron 5*d* que possédait le lanthane passe sur le sous-niveau *f*. Si l'on considère le caractère du remplissage du sous-niveau 4*f*, la famille des lanthanides se subdivise en deux sous-familles: celle du cérium (éléments Ce-Gd) dont les orbitales 4*f* n'abritent

Tableau 31

Quelques caractéristiques des atomes des lanthanides

Elément	Numéro atomique	Configuration des deux dernières couches électroniques (état fondamental)	Rayon, nm		Electronégativité relative (selon Pauling)
			atomique	de l'ion M^{3+}	
		Sous-famille du cérium			
Ce (cérium)	58	$4s^24p^64d^{10}4f^25s^25p^66s^2$	0,1825	0,100	1,1
Pr (praséodyme)	59	$4s^24p^64d^{10}4f^35s^25p^66s^2$	0,1828	0,100	1,1
Nd (néodyme)	60	$4s^24p^64d^{10}4f^45s^25p^66s^2$	0,1821	0,099	1,2
Pm (prométhéum)	61	$4s^24p^64d^{10}4f^55s^25p^66s^2$		0,098	
Sm (samarium)	62	$4s^24p^64d^{10}4f^65s^25p^66s^2$	0,1802	0,097	1,2
Eu (europium)	63	$4s^24p^64d^{10}4f^75s^25p^66s^2$	0,2042	0,096	
Gd (gadolinium)	64	$4s^24p^64d^{10}4f^75s^25p^65d^16s^2$	0,1802	0,094	1,1
		Sous-famille du terbium			
Tb (terbium)	65	$4s^24p^64d^{10}4f^95s^25p^66s^2$	0,1782	0,092	1,2
Dy (dysprosium)	66	$4s^24p^64d^{10}4f^{10}5s^25p^66s^2$	0,1773	0,091	
Ho (holmium)	67	$4s^24p^64d^{10}4f^{11}5s^25p^66s^2$	0,1776	0,089	1,2
Er (erbium)	68	$4s^24p^64d^{10}4f^{12}5s^25p^66s^2$	0,1757	0,087	1,2
Tm (thulium)	69	$4s^24p^64d^{10}4f^{13}5s^25p^66s^2$	0,1746	0,086	1,2
Yb (ytterbium)	70	$4s^24p^64d^{10}4f^{14}5s^25p^66s^2$	0,1940	0,085	1,1
Lu (lutécium)	71	$4s^24p^64d^{10}4f^{14}5s^25p^65d^16s^2$	0,1747	0,084	1,2

pas d'électrons appariés, et celle du terbium (éléments Tb-Lu) où il y a des électrons appariés sur les orbitales $4f$:

Sous-famille du cérium	Ce $4f^2$	Pr $4f^3$	Nd $4f^4$	Pm $4f^5$	Sm $4f^6$	Eu $4f^7$	Gd $4f^75d^1$
Sous-famille du terbium	Tb $4f^9$	Dy $4f^{10}$	Ho $4f^{11}$	Er $4f^{12}$	Tm $4f^{13}$	Yb $4f^{14}$	Lu $4f^{14}5d^1$

Les lanthanides sont des éléments f, à l'exception du gadolinium et du lutécium dont les atomes ont chacun un électron dans l'état $5d$, en plus de la configuration stable f^7 et f^{14}.

Une faible excitation suffit pour qu'un (plus rarement deux) électron $4f$ passe dans l'état $5d$. Les autres électrons $4f$, « blindés » par les électrons $5s^2$ et $5p^6$, ont peu d'effet sur les propriétés de la plupart des lanthanides. Ce sont donc, principalement, les électrons $5d$ et $6s^2$ qui déterminent les propriétés de ces éléments. Voilà pourquoi les lanthanides présentent une grande analogie avec les éléments du groupe III : le scandium et ses analogues.

Un fait remarquable : les dimensions des atomes des lanthanides sont très voisines (v. *Tableau 31*). Parallèlement à l'accroissement

du numéro d'ordre (de 57 à 71), les rayons atomiques diminuent (*contraction lanthanique*). Cet effet est dû à l'augmentation de l'attraction entre le noyau (dont la charge positive croît) et les électrons.

La périodicité du remplissage des orbitales $4f$ prédétermine l'existence de variations périodiques des propriétés (particulièrement des degrés d'oxydation) des éléments des sous-familles du cérium et du terbium :

Ce	Pr	Nd	Pm	Sm	Eu	Cd
+3, +4	+3, +4	+3	+3	+3, +2	+3, +2	+3
Tb	Dy	Ho	Er	Tm	Yb	Lu
+3, +4	+3, +4	+3	+3	+3, (+2)	+3, +2	+3

Les configurations électroniques les plus stables sont celles qui présentent le nombre maximal d'électrons et les spins parallèles sur les orbitales f, soit f^7 et f^{14}. C'est la raison pour laquelle les atomes Eu et Yb cèdent assez facilement non pas trois, mais deux électrons, devenant des ions Eu^{2+} et Yb^{2+}. Dans ce cas, ils ont sur leurs orbitales $4f$ respectivement 7 et 14 électrons. L'atome Ce ne possède que deux électrons à spins parallèles sur ses orbitales $4f$. Dans ses réactions, l'atome de cérium peut donc céder, en plus de ses deux électrons $6s$, les deux électrons des orbitales $4f$: c'est alors l'ion Ce^{4+}. Le terbium présente un phénomène analogue. Après avoir cédé quatre électrons (deux de l'orbitale $6s$ et deux des orbitales $4f$), l'ion Tb^{4+} acquiert la configuration électronique stable $4f^7$.

Propriétés des lanthanides. A l'état de corps simples, tous les lanthanides sont des métaux blanc argent (la teinte jaune du praséodyme et du néodyme est due à la couche d'oxyde qui recouvre leur surface). Tous ces métaux sont bien malléables. Ils sont presque tous paramagnétiques : seuls le gadolinium, le dysprosium et l'holmium manifestent un caractère ferromagnétique.

De cérium au lutécium, on observe une périodicité interne dans la variation de la densité et des températures de fusion et d'ébullition : ces propriétés varient suivant le même ordre dans les deux sous-familles, celle du cérium et celle du terbium (*Tableau 32*). Les températures de fusion y vont croissant, à l'exception de l'europium et de l'ytterbium. Ces deux éléments ont aussi des points d'ébullition plus bas que les autres éléments de la série des lanthanides. Ainsi que pour le lanthane, la réactivité des lanthanides n'est inférieure qu'à celle des métaux alcalins et alcalino-terreux. Ils perdent vite leur éclat au contact de l'air humide. Portés à 200-400 °C, ils s'enflamment à l'air et se consument en un mélange d'oxydes (M_2O_3) et de nitrures (MN). Le cérium en poudre s'enflamme facilement à l'air dès la température ordinaire. On utilise cette faculté du cérium dans les pierres à briquet.

Les lanthanides réagissent sur les halogènes et, à chaud, sur l'azote, le soufre, le carbone, le silicium, le phosphore, l'hydrogène. Etant situés bien à gauche de l'hydrogène dans la série de tensions,

Tableau 32

Propriétés physiques des lanthanides

Métal	Densité, kg/m³	Température, °C	
		de fusion	d'ébullition
	Sous-famille du cérium		
Lanthane	6120	920	3420
Cérium	6770	804	3470
Praséodyme	6770	935	3017
Néodyme	7010	1024	3210
Prométhéum			
Samarium	7540	1072	1670
Europium	5240	826	1430
Gadolinium	7890	1312	2830
	Sous-famille du terbium		
Terbium	8250	1368	2480
Dysprosium	8560	1380	2330
Holmium	8780	1500	2380
Erbium	9060	1525	2390
Thulium	9320	1600	1720
Ytterbium	6950	824	1320
Lutécium	9850	1675	2680

les lanthanides (dont les potentiels d'électrode varient entre —2,4 et —2,1 V) sont oxydés par l'eau chaude suivant la réaction

$$2M + 6H_2O = 2M(OH)_3 + 3H_2$$

Ils se dissolvent parfaitement dans les solutions dilués de HCl, HNO_3 et H_2SO_4. Les lanthanides restent stables dans les solutions d'acide phosphorique et d'acide fluorhydrique, car là ils se recouvrent d'une couche protectrice de sels peu solubles. Ils sont insolubles dans les solutions aqueuses d'alcalis. Leur activité chimique diminue quelque peu du cérium au lutécium, suite à la réduction des rayons atomiques et ioniques.

Comme nous l'avons déjà signalé, les lanthanides ont le plus souvent le degré d'oxydation +3 et, parfois, dans les oxydes, +4 (CeO_2, PrO_2, TbO_2). Le samarium, l'europium et l'ytterbium sont au degré +2 dans leurs oxydes, halogénures et sulfates. Les oxydes des lanthanides, très stables chimiquement, ont des points de fusion élevés. Ainsi, La_2O_3 fond au-dessus de 2000 °C et CeO_2 à près de 2500 °C. Ils sont pratiquement insolubles dans l'eau. Les hydroxydes

correspondants sont également insolubles dans l'eau, ainsi que dans les solutions aqueuses d'alcalis.

Les oxydes et les hydroxydes des lanthanides se dissolvent dans les acides (à l'exception de HF et de H_3PO_4). L'hydroxyde de cérium $Ce(OH)_4$ forme avec les acides réducteurs des sels où le cérium est au degré d'oxydation +3:

$$2Ce(OH)_4 + 8HCl = 2CeCl_3 + Cl_2 + 8H_2O$$

Lanthanides dans la nature. Préparation et applications. Les lanthanides naturels, extrêmement dispersés, ne se rencontrent jamais à l'état libre: on ne les trouve que combinés les uns aux autres ou au lanthane et l'yttrium. La séparation des éléments individuels présente de grandes difficultés, vu la similitude extrême de leurs propriétés. L'écorce terrestre renferme 0,01 % (massiques) de lanthane et lanthanides, soit à peu près la même proportion que pour le cuivre. Le lanthane, le cérium et le néodyme sont trois lanthanides les plus répandus.

L'élément radioactif prométhéum est, par contre, très rare. On l'a isolé en 1947 des produits de fission de l'uranium dans une pile nucléaire.

Ordinairement, les lanthanides sont préparés par électrolyse des chlorures ou des fluorures fondus. Il est également possible de les obtenir par métallothermie en réduisant les fluorures ou les chlorures par des métaux actifs.

On s'en sert dans la production de fonte et d'aciers de haute qualité. L'introduction de ces éléments dans la fonte sous forme de *ferrocérium* (alliage fer-cérium) ou d'alliage de divers lanthanides améliore la résistance mécanique de la fonte. Ajoutés à l'acier en faibles doses, les lanthanides le débarrassent du soufre, de l'azote et d'autres impuretés (ces métaux chimiquement actifs réagissent avec les impuretés). Cela donne des aciers à haute ténacité, résistants à la chaleur et à la corrosion. On en fait des pièces des avions supersoniques, les enveloppes des satellites artificiels de la Terre. Les lanthanides aident à obtenir des alliages tenaces à chaud de métaux légers (magnésium et aluminium). C'est à l'aide d'alliages de lanthanides que l'on effectue la réduction métallothermique de nombreux métaux (titane, vanadium, zirconium, niobium, tantale) en utilisant à cet effet la grande affinité des lanthanides pour l'oxygène.

Les lanthanides jouent aussi un grand rôle dans l'industrie des silicates. L'addition au mélange vitrifiable d'oxydes de lanthanides confère au verre une bonne transparence, tout en le rendant résistant non seulement aux rayons ultraviolets, mais aussi aux rayons X. Les verres additionnés de lanthanides sont indispensables pour les appareils astronomiques et spectroscopiques. La présence de Nd_2O_3 donne des verres d'un rouge vif et celle de Pr_2O_3, des verres verts.

Les oxydes de lanthanides sont également utilisables pour colorer porcelaine, glaçures et émaux.

Les oxydes de gadolinium, de samarium et d'europium entrent dans la composition des enrobages céramiques des réacteurs nucléaires qui servent à retenir les neutrons thermiques. Certains composés de lanthanides font partie de peintures, de vernis, de lumenophores, de catalyseurs.

§ **133. Actinides.** *Généralités.* Quatorze éléments suivant l'actinium dans la septième période de la classification périodique constituent la série des actinides. Ainsi que chez les lanthanides, ce sont les orbitales $5f$ des atomes des actinides que les électrons remplissent au fur et à mesure qu'augmente le numéro atomique (*Tableau 33*).

Tableau 33

Configurations électroniques et masses atomiques des isotopes les plus répandus des actinides

Elément	Numéro atomique	Masse atomique de l'isotope le plus répandu	Configuration des deux dernières couches électroniques de l'atome (état fondamental)
Th (thorium)	90	232	$6d^27s^2$
Pa (protactinium)	91	231	$5f^26d7s^2$
U (uranium)	92	238	$5f^36d7s^2$
Np (neptunium)	93	237	$5f^46d7s^2$
Pu (plutonium)	94	242	$5f^67s^2$
Am (américium)	95	243	$5f^77s^2$
Cm (curium)	96	248	$5f^76d7s^2$
Bk (berkélium)	97	249	$5f^86d7s^2$
Cf (californium)	98	249	$5f^{10}7s^2$
Es (einsteinium)	99	254	$5f^{11}7s^2$
Fm (fermium)	100	253	$5f^{12}7s^2$
Md (mendélévium)	101	256	$5f^{13}7s^2$
(No) (nobélium)	102	254	$5f^{14}7s^2$
Lr (lawrencium)	103	257	$5f^{14}6d7s^2$

Tous les actinides sont radioactifs. La plupart d'eux se sont complètement désintégrés au cours de l'existence de la Terre et ne se trouvent plus dans la nature. On les obtient par voie artificielle. Le fait que le thorium, le protactinium et l'uranium existent à l'état naturel s'explique par ce qu'ils ont des isotopes relativement stables (à grande demi-période).

Ce sont les *sables monazités* qui servent de source industriel du thorium. On en tire également des éléments des terres rares. On con-

naît deux minéraux riches, la *thorite* $ThSiO_4$ et la *thorianite* (Th, U)O_2. Mais ces minéraux sont bien rares dans la nature. Ils ne forment jamais d'amas considérables.

Le protactinium est un élément extrêmement dispersé. On l'extrait des résidus de la transformation de l'uranium. Mais aujourd'hui un de ses isotopes, le protactinium-231, est synthétisé de façon artificielle dans les réacteurs nucléaires. Ce procédé en fournit plus que les minerais d'uranium.

Pour l'uranium, on connaît près de 200 minéraux. Pourtant, les minéraux exploitables sont bien peu nombreux. Nous en citerons le *nasturane* (*uraninite* ou *pechblende*), auquel on attribue usuellement la formule U_3O_8. Un autre minéral assez répandu est l'*uranite* $Ca(UO_2)_2(PO_4)_2 \cdot nH_2O$. Le neptunium et le plutonium se rencontrent aussi dans la nature en quantités insignifiantes. Mais leur existence est due aux processus naturels, pareils à ceux que l'homme réalise dans les réacteurs nucléaires.

Nous donnons ci-après les isotopes les plus répandus obtenus par voie artificielle :

	Masse atomique de l'isotope	Période de demi-vie de l'isotope, ans
Np	236	5 000
	237	$2,2 \cdot 10^6$
Pu	238	86,4
	239	24 360
	240	6 580
	241	13,2
	242	$3,79 \cdot 10^5$
	244	$7,6 \cdot 10^5$
Am	241	458
	242	152
	243	7 950

	Masse atomique de l'isotope	Période de demi-vie de l'isotope, ans
Cm	242	162,5 jours
	243	32
	244	17,6
	245	9 320
Bk	247	$7 \cdot 10^3$
	249	314 jours
Cf	249	360
	250	10,9
	251	800
	252	2,2
Es	253	20 jours
	254	250 jours

Il existe aujourd'hui, dans différents pays du monde, une production bien organisée de métaux actinides qui fournit annuellement les quantités suivantes :

Neptunium	Dizaines de kilogrammes	Californium	Fractions de gramme
Plutonium	Plusieurs tonnes	Einsteinium	Fractions de milligramme
Américium	Dizaines de kilogrammes	Fermium	Milliards d'atomes
Curium	Plusieurs kilogrammes	Mendélévium	Milliers d'atomes
Berkélium	Plusieurs décigrammes		

C'est l'uranium et le plutonium qui sont les actinides les plus utilisés. Les noyaux de deux isotopes de l'uranium (^{235}U et ^{233}U) et de deux isotopes du plutonium (^{239}Pu et ^{241}Pu) sont capables, en captant un neutron, de se désintégrer en deux fragments. Au cours de chaque fission le noyau émet, outre les fragments, deux ou trois neutrons. Cela assure non seulement la poursuite de la fission commencée, mais aussi son accroissement rapide, à la manière d'une avalanche (fig. 75).

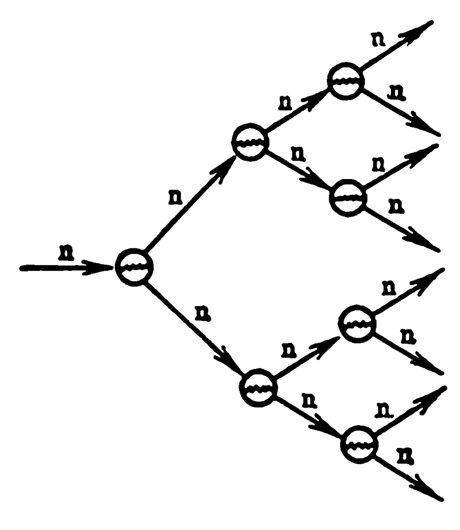


Fig. 75. Fission nucléaire

La fission nucléaire dégage une énergie immense. Ainsi, la fission de l'uranium 235 s'accompagne de dégagement de quelque 75 millions de kilojoules d'énergie par gramme d'uranium. Cela a conditionné l'utilisation de l'uranium et du plutonium en qualité de combustible nucléaire dans les installations d'énergie nucléaire et en tant qu'explosif dans les bombes atomiques.

L'explosion de la matière nucléaire se produit à condition que le processus en chaîne évolue de façon à dégager une énergie suffisamment élevée. Pour l'assurer, il faut disposer d'une certaine masse de matière en fission. La masse minimale de la substance fissile, nécessaire pour que l'explosion se produise, est dite *masse critique*. Pourtant, lorsque deux fragments de substance fissile dont la masse totale est égale à la critique, sont séparés par une certaine distance, l'explosion n'a pas lieu. Pour qu'elle se produise, il suffit de mettre en contact les deux fragments. Tel est le principe de fonctionnement de la bombe atomique (fig. 76): l'amorce *4* fait exploser la charge d'explosif classique *1*, ce qui met en contact les fragments de combustible nucléaire *2* qui ont la masse totale égale à la critique, la bombe explose.

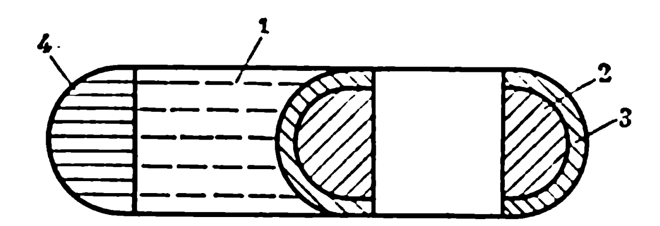


Fig. 76. Schéma d'une bombe atomique:
1 — charge d'explosif; *2* — combustible nucléaire; *3* — réflecteur des neutrons; *4* — amorce

Propriétés des actinides. Les éléments actinides, surtout ceux qui suivent l'uranium, sont caractérisés par leur état trivalent stable. Cela les fait ressembler à l'actinium et aux lanthanides. Le lawrencium est le dernier élément de la série des actinides. L'élément suivant, le kourtchatovium $_{104}Ku$, présente, comme il fallait s'y attendre, des propriétés très différentes de celles des actinides: son comportement chimique le rapproche du zirconium et du hafnium.

Bien que le fait de réunir les quatorze actinides en une seule famille n'appelle aucune objection valable, il faut bien dire que les irrégularités qu'ils présentent sont beaucoup plus nombreuses que dans le cas des lanthanides.

Il est utile de mentionner une certaine analogie de propriétés qui rapproche le thorium du zirconium et du hafnium, le protactinium du niobium et du tantale et, surtout, l'uranium du molybdène et du tungstène. Un fait très intéressant est l'existence d'un neptunium et d'un plutonium heptavalents, prouvée récemment par les chercheurs soviétiques Krot et Helman. Cela permet de faire un rapprochement certain entre le neptunium et deux éléments du groupe VII, le technétium et le rhénium.

Nous donnons ci-après les états de valence connus actuellement pour les actinides (les états les plus stables et les plus caractéristiques sont marqués d'un trait):

$_{89}Ac$	3	$_{97}Bk$	$\underline{3}$ 4
$_{90}Th$	3, $\underline{4}$	$_{98}Cf$	3
$_{91}Pa$	3, 4, $\underline{5}$	$_{99}Es$	3
$_{92}U$	3, 4, 5, $\underline{6}$	$_{100}Fm$	3
$_{93}Np$	3, 4, $\underline{5}$, 6, 7	$_{101}Md$	2, $\underline{3}$
$_{94}Pu$	3, $\underline{4}$, 5, 6, 7	$_{102}(No)$	$\underline{2}$, 3
$_{95}Am$	$\underline{3}$, 4, 5	$_{103}Lr$	3
$_{96}Cm$	$\underline{3}$, 4		

Les rayons des ions M^{3+} et M^{4+} des métaux actinides décroissent parallèlement à l'augmentation du numéro atomique. C'est la *contraction actinique* dont la cause est la même que pour la contraction lanthanique: le remplissage s'effectuant dans les couches électroniques internes dont le nombre demeure inchangé, on assiste à l'accroissement de l'attraction coulombienne de chaque électron vers le noyau (dont la charge augmente), d'où la « contraction » des couches électroniques.

Ainsi que les lanthanides, les actinides se caractérisent par une activité chimique élevée. On ne peut les obtenir que par électrolyse des sels fondus ou par réduction de leurs halogénures par des métaux aussi actifs que le calcium ou le baryum. Le *Tableau 34* regroupe quelques propriétés physiques des actinides.

Tableau 34

Propriétés physiques de quelques actinides

Métal	Densité, kg/m³	Température, °C	
		de fusion	d'ébullition
Actinium		1 100	
Thorium	11 720	1 750	3 000 à 4 400
Protactinium	15 370	1 873	
Uranium	19 040	1 132	3 818
Neptunium	20 450	637	
Plutonium	19 740	640	3 235
Américium	13 670	995	2 607
Curium	13 500	1 340	

Les hydroxydes $M(OH)_3$, peu solubles dans l'eau, présentent un caractère basique. Les sels des métaux actinides où ces derniers ont le degré d'oxydation +3, ressemblent par leurs propriétés aux sels analogues des lanthanides. Ainsi, les fluorures MF_3 et les oxalates $M_2(C_2O_4)_3$ sont peu solubles même dans les solutions acides, alors que les nitrates $M(NO_3)_3$, les sulfates $M_2(SO_4)_3$ et les perchlorates $M(ClO_4)_3$ sont bien solubles dans l'eau.

Les oxydes MO_2 sont des solides pratiquement insolubles dans l'eau. Les hydroxydes $M(OH)_4$, à caractère basique, y sont également insolubles. Les sels où les actinides sont au degré d'oxydation +4, ressemblent par leurs propriétés aux sels de Ce^{4+}.

L'action de l'eau (hydrolyse) sur les ions actinides étant d'autant plus forte que leur charge est plus grande, les ions M^{5+} et M^{6+} n'existent pas en solution aqueuse. Dans l'eau, ils se transforment respectivement en ions MO_2^+ et MO_2^{2+}. Les liaisons qui unissent les atomes d'oxygène aux ions actinides aux degrés d'oxydation +5 et +6 sont tellement solides que les ions MO_2^+ et MO_2^{2+} demeurent intacts au cours de plusieurs transformations chimiques.

Les *réactions de disproportionation* sont extrêmement caractéristiques des combinaisons des actinides. Ainsi, l'ion plutonium pentavalent dans PuO_2^+ se transforme dans l'eau en ions plutonium tri et hexavalents:

$$3PuO_2^+ + 4H^+ = Pu^{3+} + 2PuO_2^{2+} + 2H_2O$$

Plusieurs sels d'actinides possèdent une bonne solubilité dans divers solvants organiques non miscibles à l'eau. L'extraction des composés d'actinides de leurs solutions dans l'eau, effectuée à l'aide de substances organiques, est basée sur cette faculté. Les procédés d'extraction sont largement utilisés pour isoler et séparer des actinides ayant des propriétés voisines.

Les *hexafluorures d'uranium*, *de neptunium* et *de plutonium* (MF_6) présentent un intérêt particulier. Ces composés se sont avérés facilement volatils: ils s'évaporent rapidement dès la température normale. Cette propriété importante est utilisée en technologie. Ainsi, la volatilité d'UF_6 a permis de mettre au point un procédé de séparation par diffusion d'un mélange isotopique de $^{235}UF_6$ et de $^{238}UF_6$.

MÉTAUX DU SOUS-GROUPE PRINCIPAL DU GROUPE IV (FAMILLE DU GERMANIUM)

§ **134. Généralités.** Le germanium, l'étain et le plomb appartiennent au sous-groupe principal du groupe IV.

Leurs atomes comportent 18 électrons sur l'avant-dernier niveau énergétique (*Tableau 35*), alors que l'atome de carbone y a deux

Tableau 35

Quelques caractéristiques des atomes des éléments de la famille du germanium

Elément	Numéro atomique	Configuration des deux dernières couches électroniques (état fondamental)	Rayon, nm		Premier potentiel d'ionisation, kJ/mol	Electronégativité relative (selon Pauling)
			atomique	de l'ion M^{2+}		
Ge	32	$3s^23p^63d^{10}4s^24p^2$	0,139	0,065	761	1,8
Sn	50	$4s^24p^64d^{10}5s^25p^2$	0,158	0,102	707	1,8
Pb	82	$5s^25p^65d^{10}6s^26p^2$	0,174	0,126	715	1,8

électrons et l'atome de silicium huit électrons. Quand on passe du carbone au plomb, l'attraction des électrons périphériques par le noyau va décroissant, parallèlement à l'augmentation de la taille des atomes. Voilà pourquoi les liaisons covalentes bien solides qui s'établissent entre les atomes de carbone deviennent beaucoup plus faciles à rompre dans le cas du silicium. L'énergie d'agitation thermique favorise cette rupture, les électrons périphériques se libèrent et commencent à migrer à l'intérieur du corps. Sous certaines conditions, le germanium acquiert une conductivité électronique, devenant un semiconducteur. Dans l'étain et dans le plomb, cette aptitude des électrons à se détacher de leurs atomes est encore plus accusée, d'où le renforcement du caractère métallique chez ces éléments.

§ **135. Germanium et ses combinaisons.** Dès 1871, Mendéléev avait prédit l'existence d'un élément situé dans la quatrième période entre le gallium et l'arsenic. Il avait prévu non seulement les pro-

priétés de cet élément (« ékasilicium »), mais aussi celles de quelques-unes de ses combinaisons. 15 ans plus tard (1886), le chimiste allemand Winkler isolait du minéral argyrodite un nouvel élément qui avait les caractéristiques de l'ékasilicium. Il le baptisa germanium en l'honneur de sa patrie.

Le germanium est blanc grisâtre, dur et cassant. Il est deux fois plus lourd que le silicium (leurs densités respectives valent 5330 et 2330 kg/m³). C'est un semiconducteur qui possède une très faible conductivité électrique et une résistance électrique très élevée (57 000 fois plus grande que celle du cuivre). Le germanium résiste à l'action de l'air et de l'eau dans les conditions ordinaires. A températures élevées, il réagit sur l'oxygène et certains autres non-métaux, donnant des composés de degré d'oxydation +4:

$$Ge + O_2 = GeO_2$$

Il n'a un degré d'oxydation négatif que dans les combinaisons avec certains éléments plus électropositifs que lui, tel le magnésium:

$$2Mg + Ge = \underset{\text{germaniure de magnésium}}{Mg_2Ge}$$

Le germanium ne se combine pas directement à l'hydrogène. Le germane GeH_4 n'est préparable que d'une façon indirecte:

$$Mg_2Ge + 4HCl = 2MgCl_2 + GeH_4$$

Le *germane* GeH_4 est un gaz instable, très toxique.

Le germanium, situé dans la série de tensions entre le cuivre et l'argent, ne se dissout pas dans les acides dilués. Cependant, il est soluble dans les solutions concentrées d'acides oxydants (cette solubilité augmente à chaud):

$$Ge + 4H_2SO_4 = Ge(SO_4)_2 + 2SO_2 + 4H_2O$$

Au cours de l'interaction avec l'acide nitrique concentré le germanium se comporte comme un non-métal (analogie avec le carbone):

$$Ge + 4HNO_3 = H_2GeO_3 + 4NO_2 + H_2O$$

Le germanium n'agit sur les alcalis qu'en présence d'oxydants en formant des *hexahydroxogermanates*:

$$Ge + 2NaOH + H_2O_2 = Na_2[Ge(OH)_6]$$

§ 136. Etain et ses combinaisons. L'étain est un des rares métaux que l'homme connaît depuis des temps préhistoriques. A l'état libre, l'étain présente trois variétés allotropiques (comme le carbone). Outre l'*étain blanc* ordinaire (*forme* β de densité 7300 kg/m³), il existe un *étain gris* de densité 5750 kg/m³ (*forme* α). L'étain gris est stable au-dessous de 13,2 °C. L'étain blanc l'est au-dessus de cette tem-

pérature. A basses températures, la structure cristalline de l'étain subit des modifications. Recristallisé à froid, l'étain change son volume : il y a une sorte de microexplosion, l'étain blanc se transformant progressivement en étain gris pulvérulent.

Cette transformation est presque instantanée à une température inférieure à —39 °C. Elle se propage lentement autour du point où elle a commencé, ainsi qu'une inflammation dans l'organisme vivant, d'où le nom de « peste de l'étain » que l'on donne à ce processus. La peste de l'étain est une « maladie contagieuse ». Des barreaux d'étain sous-refroidis, mais « sains », sont contaminés au contact de l'étain « malade ». Le processus débute par l'apparition de petites excroissances de métal atteint.

Aujourd'hui, on a appris à « soigner » la peste de l'étain. On a établi que de petites quantités de zinc et d'aluminium ajoutées à l'étain accélèrent la peste. Par contre, le bismuth, l'antimoine et le plomb sont des « vaccins » efficaces contre cette maladie.

Une troisième variété allotropique, l'étain γ, est stable au-dessus de 161 °C. C'est un corps très fragile (on peut le réduire en poudre).

L'air et l'eau sont sans action sur l'étain dans les conditions ordinaires. A chaud, l'étain réagit sur l'oxygène et quelques autres non-métaux :

$$Sn + O_2 = SnO_2$$

Il n'a un degré d'oxydation négatif qu'en se combinant à des éléments plus électropositifs :

$$2Ca + Sn = \underset{\text{stannure de calcium}}{Ca_2Sn}$$

L'étain ne réagit pas directement sur l'hydrogène. Le *stannane* SnH_4 est préparable par voie indirecte :

$$Ca_2Sn + 4HCl = 2CaCl_2 + SnH_4\uparrow$$

C'est un gaz instable et très toxique.

L'étain est facile à dissoudre dans les solutions concentrées de HCl et de H_2SO_4 :

$$Sn + 2HCl = SnCl_2 + H_2$$

$$Sn + 4H_2SO_4 = Sn(SO_4)_2 + 2SO_2 + 4H_2O$$

L'action de l'étain (qui a dans ce cas le comportement d'un non-métal) sur l'acide nitrique concentré conduit à un acide peu soluble, *acide stannique* H_2SnO_3 ($xSnO_2 \cdot yH_2O$) :

$$Sn + 4HNO_3 = H_2SnO_3 + 4NO_2 + H_2O$$

Cependant, au contact de l'acide nitrique dilué l'étain se comporte en métal :

$$3Sn + 8HNO_3 = 3Sn(NO_3)_2 + 2NO + 4H_2O$$

Sa dissolution, à chaud, dans les solutions aqueuses d'alcalis conduit aux *hexahydroxostannates*:

$$Sn + 2KOH + 4H_2O = K_2[Sn(OH)_6] + 2H_2$$

Les *oxydes d'étain* SnO et SnO_2 sont des solides colorés respectivement en noir et en blanc. Les *hydroxydes d'étain* sont des précipités amorphes de couleur blanche. Ils résultent de l'action des alcalis sur les solutions de sels correspondants. Ils ont un caractère amphotère en se dissolvant dans l'eau aussi bien en présence d'alcalis qu'en présence d'acides. Dans le premier cas, on obtient des sels des acides $H_2[Sn(OH)_4]$ ou $H_2[Sn(OH)_6]$

$$Sn(OH)_2 + 2NaOH = \underset{\text{tétrahydroxostannite de sodium}}{Na_2[Sn(OH)_4]}$$

$$Sn(OH)_4 + 2NaOH = \underset{\text{hexahydroxostannate de sodium}}{Na_2[Sn(OH)_6]}$$

dans le second cas, on a des sels où l'étain est un cation:

$$Sn(OH)_2 + 2HCl = SnCl_2 + 2H_2O$$
$$Sn(OH)_4 + 4HCl = SnCl_4 + 4H_2O$$

L'hydroxyde $Sn(OH)_2$ a un caractère plus basique et l'hydroxyde $Sn(OH)_4$ un caractère plus acide.

Les composés les plus caractéristiques de l'étain (comme du germanium) sont ceux de degré d'oxydation +4. Voilà pourquoi les combinaisons où l'étain (et le germanium) sont divalents possèdent un pouvoir réducteur très prononcé:

$$SnCl_2 + 2FeCl_3 = SnCl_4 + 2FeCl_2$$

§ 137. Plomb et ses combinaisons. Le plomb, métal d'un blanc bleuâtre, est facilement fusible (F = 327,4 °C), peu résistant, mou et déformable, aisément forgeable et facile à laminer. C'est un métal lourd de densité 11 340 kg/m³. A l'air, il perd son éclat en se recouvrant d'une couche d'oxyde PbO. En présence d'humidité, il réagit sur l'oxygène atmosphérique:

$$2Pb + O_2 + 2H_2O = 2Pb(OH)_2$$

Le plomb réagit à température élevée sur plusieurs non-métaux donnant, de préférence, des composés de degré d'oxydation +2. Son degré d'oxydation négatif ne se manifeste que dans l'interaction avec des éléments plus électropositifs:

$$2Mg + Pb = \underset{\text{plombure de magnésium}}{Mg_2Pb}$$

Il ne se combine à l'hydrogène que de façon indirecte. Le *plombane* PbH_4 est un gaz instable, très toxique. Le plomb est pratiquement insoluble dans les acides chlorhydrique et sulfurique dilués, se recouvrant de couches de sels peu solubles:

$$Pb + 2HCl = PbCl_2\downarrow + H_2$$
$$Pb + H_2SO_4 = PbSO_4\downarrow + H_2$$

Seul l'acide sulfurique concentré le dissout par formation du sel acide soluble $Pb(HSO_4)_2$.

A la différence du germanium et de l'étain, le plomb garde son caractère métallique au cours de l'interaction aussi bien avec l'acide nitrique concentré qu'avec l'acide nitrique dilué. Il donne alors le nitrate de plomb $Pb(NO_3)_2$:

$$Pb + 4HNO_3\ (conc.) = Pb(NO_3)_2 + 2NO_2 + 2H_2O$$

Calciné à l'air, le plomb forme l'*oxyde* PbO. En présence d'air en quantité suffisante et à une température pas trop élevée, PbO se transforme peu à peu en Pb_3O_4 (*minium*). PbO, jaune, devient jaune rougeâtre après calcination: c'est alors de la *litharge*. PbO_2 est brun foncé et Pb_3O_4 rouge vif.

Les composés caractéristiques du plomb sont ceux de degré d'oxydation +2. L'oxydation des composés de plomb (II) en composés de plomb (IV) ne se produit que par l'action d'oxydants forts:

$$Pb(CH_3COO)_2 + CaOCl_2 + H_2O = PbO_2 + 2CH_3COOH + CaCl_2$$

Les combinaisons du plomb (IV) sont elles-mêmes des oxydants forts. Ainsi, bouilli avec de l'acide sulfurique à 30 %, l'oxyde de plomb (IV) oxyde le manganèse (II) en manganèse (VII):

$$5PbO_2 + 2MnSO_4 + 3H_2SO_4 = 5PbSO_4 + 2HMnO_4 + 2H_2O$$

§ 138. Etat naturel des éléments de la famille du germanium. Préparation et applications. Ces éléments se trouvent dans l'écorce terrestre en proportions à peu près égales (% massiques): $2\cdot10^{-4}$ pour Ge, $6\cdot10^{-4}$ pour Sn, $1\cdot10^{-4}$ pour Pb. Le germanium, très disséminé, ne forme pas d'amas de minerai. On le trouve en quantités insignifiantes dans plusieurs minerais zincifères ainsi que dans les cendres des houilles et des lignites. L'étain est extrait de la *cassitérite* SnO_2. Les principaux minéraux plombifères sont la *galène* PbS, l'*anglésite* $PbSO_4$, la *cérussite* $PbCO_3$.

Le germanium est produit à partir des produits secondaires de la transformation de minerais non ferreux, des résidus de transformation du coke, ainsi que des cendres de certaines variétés du charbon. Le charbon en renferme parfois jusqu'à 1 % (massiques) et même plus. A l'aide d'une série d'opérations successives, on transforme les différentes combinaisons du germanium en GeO_2, que

l'on réduit ensuite par l'hydrogène à 700 °C:

$$GeO_2 + 2H_2 = Ge + 2H_2O$$

L'étain est extrait de la cassitérite en la réduisant par le carbone:

$$SnO_2 + 2C = Sn + 2CO$$

On prépare le plomb libre par calcination de la galène (en présence d'air), l'oxyde de plomb (II) qui en résulte étant réduit par le carbone:

$$2PbS + 3O_2 = 2PbO + 2SO_2$$
$$PbO + C = Pb + CO$$

Une partie de l'oxyde plombeux formé est réduit par le sulfure de plomb n'ayant pas réagi sur l'oxygène:

$$2PbO + PbS = 3Pb + SO_2$$

Le germanium est essentiellement consommé pour fabriquer des dispositifs électroniques: transistors, cellules photosensibles, détecteurs à cristal. L'oxyde de germanium (IV) sert à confectionner des verres optiques transparents à forte réfraction.

L'étain, vu sa stabilité à l'air et à l'eau, est utilisé pour revêtir autres métaux (*étamage*). Près de la moitié de tout l'étain produit sert à fabriquer le *fer-blanc* (tôle d'acier recouverte d'étain). L'étain entre dans la composition de plusieurs alliages (*bronze*, *régules*). De plus, on utilise l'étain pur ou allié au plomb dans le brasage. L'oxyde d'étain (IV) est un constituant des émaux et des glaçures.

Le plomb entre dans la composition de nombreux alliages (*alliages pour coussinets*, etc.). On en fabrique des plaques d'accumulateurs, des appareils chimiques, des gaines de câble, des tuyaux. Il sert à fabriquer des balles ou de la grenaille (plomb de chasse). Comme le plomb absorbe bien les rayons gamma, on l'utilise pour la protection contre ces rayons. On emploie l'oxyde de plomb (II) pour obtenir des verres (dont le cristal) et l'oxyde de plomb (IV) pour fabriquer des accumulateurs acides. L'*acétate de plomb* $Pb(CH_3COO)_2$ sert à mordancer les étoffes et le *chromate plombeux* $PbCrO_4$ à obtenir des peintures (jaune de chrome).

MÉTAUX DU SOUS-GROUPE SECONDAIRE DU GROUPE IV (FAMILLE DU TITANE)

§ 139. Généralités. Ce sous-groupe comprend le titane, le zirconium et le hafnium.

Dans les atomes de ces éléments, on trouve 10 électrons (y compris deux électrons *d*) sur l'avant-dernier niveau et deux électrons *s* sur le niveau périphérique (*Tableau 36*). Il s'agit donc, dans ce cas,

Tableau 36

Quelques caractéristiques des atomes des éléments de la famille du titane

Elé-ment	Numéro atomique	Configuration des deux dernières couches électroniques (état fondamental)	Rayon, nm		Premier potentiel d'ionisation, kJ/mol	Electronégativité relative (selon Pauling)
			atomique	de l'ion M^{2+}		
Ti	22	$3s^23p^63d^24s^2$	0,1477	0,0456	657	1,5
Zr	40	$4s^24p^64d^25s^2$	0,1593	0,0603	661	1,4
Hf	72	$5s^25p^65d^26s^2$	0,1476	0,0610	674	1,3

d'éléments du groupe *d*. Ils ont les degrés d'oxydation positifs qui varient suivant les combinaisons: (2), 3, 4 pour Ti, (2), (3), 4 pour Zr et Hf (on a mis entre parenthèses les degrés instables). La stabilité des composés de degré d'oxydation +4 augmente du titane au hafnium, alors que celle des composés de degré +2 diminue. Le caractère métallique croît avec le numéro atomique. Il est plus accusé que dans la série Ge-Pb.

§ **140. Propriétés du titane, du zirconium et du hafnium.** Tous les trois sont des métaux blanc argent à point de fusion élevé. Chacun forme deux variétés allotropiques: la forme α stable à la température normale et la forme β stable à hautes températures. La densité, les températures de fusion et d'ébullition, la conductivité électrique augmentent du titane au hafnium (la conductivité de ce dernier est trois fois celle du titane).

Ces métaux sont stables à l'air à la température ordinaire, étant protégés par une couche compacte d'oxyde MO_2. A chaud, leur activité augmente de façon considérable. Le titane amorphe s'enflamme dans l'oxygène dès 610 °C avec formation de TiO_2. Le zirconium réduit en poudre s'enflamme à l'air déjà à 180-285 °C en donnant ZrO_2. Au-dessus de 900 °C, il forme avec l'azote le nitrure ZrN. Le titane réagit à chaud sur le soufre, l'iode et le carbone pour donner respectivement TiS_2, TiI_4 et TiC.

Dans les conditions ordinaires, les éléments de la famille du titane sont sans action sur l'eau et ne cèdent que bien difficilement à l'attaque des acides. Le titane ne remplace l'hydrogène que dans l'eau bouillante. L'acide chlorhydrique et l'acide sulfurique ne l'attaquent qu'à chaud (35 °C pour HCl à 20 % et 100 °C pour HCl à 2 %).

Le zirconium résiste mieux aux acides que le titane. Au-dessous de 100 °C, ni l'acide chlorhydrique ni l'acide nitrique ne peuvent l'attaquer, quelle que soit leur concentration. L'acide sulfurique

commence à réagir sur le zirconium à une concentration supérieure à 50 %. Le zirconium ne se dissout pas dans les solutions alcalines, mais il est soluble, à 100 °C, dans l'acide fluorhydrique et dans l'acide sulfurique concentré.

Les propriétés chimiques du hafnium sont proches de celles du zirconium, mais il présente un caractère basique plus marqué. Le hafnium est soluble à chaud dans les acides dilués et à froid dans l'acide fluorhydrique.

Quant aux composés de ces métaux, on connaît mieux ceux du titane et du zirconium. Le titane forme trois *oxydes*: TiO, Ti_2O_3 et TiO_2. Tous les trois sont peu solubles dans l'eau. TiO et Ti_2O_3 n'agissent pas sur les alcalis, mais se dissolvent dans les acides:

$$2TiO + 3H_2SO_4 = Ti_2(SO_4)_3 + 2H_2O + H_2$$

Dans cette réaction, l'oxyde de titane (II) est réducteur. Les autres oxydes de titane ne le sont pas:

$$Ti_2O_3 + 3H_2SO_4 = Ti_2(SO_4)_3 + 3H_2O$$

L'oxyde de titane (IV) réagit à chaud aussi bien sur les acides concentrés que sur les alcalis:

$$TiO_2 + 4HCl = TiCl_4 + 2H_2O$$
$$TiO_2 + 2NaOH = Na_2TiO_3 + H_2O$$

On connaît des *halogénures de titane*: TiX_2, TiX_3 et TiX_4, dont le dernier est le plus stable. $TiCl_4$ fume à l'air, étant hydrolysé par l'humidité atmosphérique:

$$TiCl_4 + 3H_2O = H_2TiO_3 + 4HCl$$

Tous les *iodures de titane* — TiI_2, TiI_3, TiI_4 — se décomposent complètement au-dessus de 1100 °C: cela permet d'obtenir un titane très pur.

Ainsi que le titane, le zirconium peut présenter dans ses combinaisons les degrés d'oxydation +2, +3 et +4. Mais ses composés de degrés +2 et +3, peu stables, sont mal connus. L'*oxyde de zirconium* (IV) (*zircone*) ZrO_2 a un caractère amphotère. Il donne par fusion avec des alcalis des *méta* et *orthozirconates*:

$$ZrO_2 + 2NaOH = H_2O + \underset{\text{métazirconate de sodium}}{Na_2ZrO_3}$$

$$ZrO_2 + 4NaOH = 2H_2O + \underset{\text{orthozirconate de sodium}}{Na_4ZrO_4}$$

et se dissout dans l'acide sulfurique concentré et dans l'acide fluorhydrique. Les zirconates, peu solubles dans l'eau, subissent l'hydro-

lyse :

$$Na_2ZrO_3 + 2H_2O = 2NaOH + ZrO(OH)_2$$

hydroxyde de zirconyle

Les sels de zirconium mis en solution dans l'eau s'hydrolysent en formant des *sels de zirconyle* ZrO^{2+} :

$$ZrCl_4 + H_2O = ZrOCl_2 + 2HCl$$

On connaît des *halogénures* (dont le plus stable est ZrF_4) et des *nitrures de zirconium*. Le *nitrure de zirconium* ZrN se prépare en faisant passer de l'azote sur un zirconium porté à 800-1000 °C :

$$2Zr + N_2 = 2ZrN$$

Le chauffage du tétrachlorure de zirconium en présence d'ammoniac conduit au *nitrure de zirconium* Zr_3N_4 :

$$3ZrCl_4 + 16NH_3 = Zr_3N_4 + 12NH_4Cl$$

On obtient le *carbure de zirconium* ZrC par calcination d'un mélange de ZrO_2 et de charbon à 1900-2000 °C :

$$ZrO_2 + 3C = ZrC + 2CO$$

§ 141. Etat naturel des éléments de la famille du titane. Préparation et applications. C'est le titane qui en est le plus répandu dans la nature : l'écorce terrestre en renferme 0,63 % (massiques). Son abondance le place en septième position parmi tous les métaux. La teneur de l'écorce terrestre en zirconium et en hafnium est beaucoup moins importante : respectivement $2 \cdot 10^{-2}$ et $3{,}2 \cdot 10^{-4}$ %. Les principaux minéraux titanifères sont le *rutile* TiO_2 et l'*ilménite* $FeTiO_3$. Le zirconium entre dans la composition du *zircon* $ZrSiO_4$ et de la *baddeleyite* ZrO_2. Le hafnium se rencontre, en faibles quantités, dans les minéraux zirconifères.

La préparation industrielle du titane se fait à partir de la matière première naturelle. Le minerai est broyé, mélangé de coke en poudre et de goudron de houille et aggloméré. Les briquettes obtenues sont grillées en four pour en éliminer les impuretés volatiles. Ensuite, l'aggloméré, placé dans un four électrique, est soumis à l'action du chlore :

$$TiO_2 + C + 2Cl_2 = TiCl_4 + CO_2$$

Le chlorure de titane (IV), à l'état gazeux, passe dans le condenseur où il se liquéfie. Puis, on l'envoie dans un réacteur qui contient du magnésium ou du sodium à l'état fondu, dans l'atmosphère d'argon (ou d'un autre gaz inerte). On y a la réaction suivante :

$$TiCl_4 + 2Mg = 2MgCl_2 + Ti$$

On obtient du titane pulvérulent en réduisant l'oxyde de titane (IV) par l'hydrure de calcium par chauffage sous vide du mé-

lange réactionnel :

$$TiO_2 + CaH_2 = Ti + Ca(OH)_2$$

Le zirconium et le hafnium sont préparés de façon analogue, en les extrayant d'abord du minerai sous forme de $ZrCl_4$ et $HfCl_4$, puis en réduisant par le magnésium.

On utilise beaucoup de titane pour produire des alliages. Ces alliages demeurent résistants même à 400-500 °C. Sa densité relativement peu élevée (4490 kg/m^3) et sa bonne résistance à la corrosion déterminent l'emploi du titane dans l'aéronautique et l'aérospatiale, dans la construction de wagons, de navires, d'autos. On en fait certaines pièces d'appareils chimiques. Le titane pulvérulent absorbe facilement, à chaud, l'azote et l'oxygène. On l'applique donc en radioélectronique dans la fabrication de tubes et d'autres dispositifs à vide. Certains composés du titane présentent également un intérêt pratique. Ainsi, le *nitrure* TiN et le *carbure* TiC servent à obtenir un alliage à point de fusion élevé (4216 °C). L'oxyde de titane (IV) fournit le blanc de titane.

La technique nucléaire est un des principaux utilisateurs du zirconium pur, car c'est un matériau de construction réfractaire qui n'absorbe pas les neutrons. On l'emploie dans des appareils chimiques. Il entre dans la composition d'aciers inoxydables et tenaces à chaud. On utilise le zirconium et le hafnium dans les dispositifs à vide, en tant qu'absorbants de gaz. L'*oxyde de zirconium* (zircone) ZrO_2 et le *silicate de zirconium* $ZrSiO_4$ jouent un rôle important dans la fabrication de réfractaires et dans celle de quelques verres.

MÉTAUX DU SOUS-GROUPE SECONDAIRE DU GROUPE V (FAMILLE DU VANADIUM)

§ 142. Généralités. On trouve dans cette famille le vanadium, le niobium et le tantale.

Le niveau énergétique externe des atomes de ces éléments comporte un ou deux électrons (*Tableau 37*), alors que les atomes des

Tableau 37

Quelques caractéristiques des atomes des éléments de la famille du vanadium

Elément	Numéro atomique	Configuration des deux dernières couches électroniques (état fondamental)	Rayon, nm		Premier potentiel d'ionisation, kJ/mol	Electronégativité relative (selon Pauling)
			atomique	de l'ion M^{5+}		
V	23	$3s^23p^63d^34s^2$	0,1401	0,0424	648	1,6
Nb	41	$4s^24p^64d^45s^1$	0,1589	0,0550	676	1,6
Ta	73	$5s^25p^65d^36s^2$	0,1413	0,0589	745	1,5

éléments du sous-groupe principal du même groupe ont cinq électrons sur leur niveau périphérique. Le vanadium et le tantale ont pour électrons de valence trois électrons *d* de l'avant-dernier niveau et deux électrons *s* du dernier niveau. Le niobium a quatre électrons *d* sur l'avant-dernier et un électron *s* sur le dernier niveau. Tous les trois sont donc des éléments *d*. Ils ont les degrés d'oxydation positifs suivants: 2, 3, 4, 5 pour V; (1), (2), 3, 4, 5 pour Nb; (2), 3, 4, 5 pour Ta.

La présence d'un ou de deux électrons sur le niveau périphérique conditionne le caractère métallique de ces éléments, caractère qui s'accentue du vanadium au tantale. Les ions Nb^{5+} et Ta^{5+} ont des dimensions voisines, d'où la similitude des propriétés de ces deux éléments. L'analogie avec les éléments du sous-groupe principal ne se fait voir que dans les combinaisons où les éléments des deux sous-groupes sont au degré d'oxydation supérieur (+5).

§ 143. **Propriétés du vanadium, du niobium et du tantale.** Ces trois corps sont des métaux réfractaires d'un gris acier. Leurs propriétés physiques et chimiques dépendent pour beaucoup de leur pureté. Ainsi, le vanadium chimiquement pur est mou (on le coupe avec un couteau), alors que le vanadium qui renferme des impuretés est plus dur que l'acier. H_2, O_2, N_2 et autres corps adsorbés réduisent sensiblement la ductilité et augmentent la dureté du vanadium, du niobium et du tantale. C'est le tantale qui en est le plus lourd et le plus réfractaire. A chaud, ces métaux absorbent l'hydrogène (à 100 °C le vanadium en absorbe 87, le niobium 100 et le tantale 45 mg/l), ce qui les rend durs et cassants.

Leur situation dans la série de tensions (entre l'aluminium et le zinc) devrait témoigner de leur bonne réactivité. Cependant, dans les conditions ordinaires tous les trois présentent une stabilité chimique élevée (ils résistent à l'air, à l'eau, aux solutions d'acides et d'alcalis), grâce à la formation d'une couche compacte d'oxyde à leur surface, surtout en présence d'acides oxydants. Le niobium et le tantale restent stables même dans l'acide nitrique concentré et dans l'eau régale. Le vanadium n'est soluble, à froid, que dans l'eau régale et dans l'acide fluorhydrique concentré. A chaud, il se dissout dans les acides nitrique et sulfurique concentrés.

Le niobium et le tantale ne peuvent être dissous que dans l'acide fluorhydrique et (beaucoup plus aisément) dans un mélange HF-HNO_3:

$$3Ta + 5HNO_3 + 21HF = 3H_2[TaF_7] + 5NO + 10H_2O$$

Portés à l'incandescence, le niobium et le tantale remplacent l'hydrogène de l'eau:

$$2Nb + 5H_2O = Nb_2O_5 + 5H_2\uparrow$$

A haute température, les métaux de la famille du vanadium donnent avec l'oxygène les oxydes M_2O_5 et avec le fluor les composés

MF_5. A une température encore plus haute, ils réagissent avec le chlore, l'azote et le carbone, ainsi qu'avec les alcalis (par fusion en présence d'oxydants):

$$4V + 4NaOH + 5O_2 = 4NaVO_3 + 2H_2O$$

Suivant les conditions, le vanadium et le niobium forment les oxydes MO, M_2O_3, MO_2 (M_2O_4) et M_2O_5. On ne connaît qu'un seul *oxyde de tantale*: Ta_2O_5. Les *oxydes de vanadium* VO et V_2O_3 sont basiques, tandis que VO_2 et V_2O_4 ont un caractère amphotère.

VO_2 donne par dissolution dans les acides des *sels de vanadyle* VO^{2+}:

$$VO_2 + H_2SO_4 = VOSO_4 + H_2O$$

et des *vanadites* (sels de l'*acide hypovanadique* $H_2V_4O_9$) lorsqu'on le dissout dans les solutions alcalines:

$$4VO_2 + 2NaOH = Na_2V_4O_9 + H_2O$$

L'*oxyde de vanadium* V_2O_5, poudre cristalline de couleur rouge, est toxique, peu soluble dans l'eau et bien soluble dans les solutions aqueuses d'alcalis:

$$V_2O_5 + 2NaOH = \underset{\text{métavanadate de sodium}}{2NaVO_3} + H_2O$$

Outre les *métavanadates*, il existe des *orthovanadates* (Na_3VO_4) et des *pyrovanadates* ($Na_4V_2O_7$) (analogie avec le phosphore). Chauffés avec de l'acide chlorhydrique concentré, les vanadates se réduisent avec formation de *chlorure de vanadyle* $VOCl_2$:

$$2NaVO_3 + 8HCl = 2VOCl_2 + Cl_2 + 2NaCl + 4H_2O$$

V_2O_5 se dissout mal dans les acides. Nb_2O_5 et Ta_2O_5, insolubles dans l'eau, ne se dissolvent que dans les alcalis fondus:

$$Nb_2O_5 + 6KOH = 2K_3NbO_4 + 3H_2O$$

§ 144. Etat naturel des éléments de la famille du vanadium. Préparation et applications. C'est le vanadium qui est le plus abondant parmi les éléments de sa famille. Sa proportion dans l'écorce terrestre s'élève à $1{,}5 \cdot 10^{-2}$ % (massiques), celle du niobium à $2{,}4 \cdot 10^{-3}$ % et celle du tantale à $2{,}1 \cdot 10^{-4}$ %. Des composés de ces éléments sont présents dans divers minerais. Le vanadium est principalement tiré de la *limonite* (*hématite brune*) et de la *titanomagnétite* qui en contiennent 0,1 à 0,2 % (massiques).

Le niobium et le tantale, dont les propriétés ainsi que les rayons atomiques et ioniques sont voisins, se trouvent le plus souvent dans les mêmes minéraux naturels. Les principales combinaisons naturelles du niobium et du tantale sont la *columbite* $Fe(NbO_3)_2$ et la *tantalite* $Fe(TaO_3)_2$.

Avant d'en tirer les métaux libres, les minerais sont concentrés. On les traite afin de transformer les différentes combinaisons du vanadium, du niobium et du tantale en V_2O_5, Nb_2O_5 et Ta_2O_5 ou en fluorures complexes du type $K_2[MF_7]$ que l'on réduit ensuite par métallothermie :

$$M_2O_5 + 5Ca = 2M + 5CaO$$

$$K_2[MF_7] + 5Na = M + 2KF + 5NaF$$

L'industrie préfère préparer le niobium et le tantale par électrolyse de M_2O_5 dans les fluorures $K_2[MF_7]$ à l'état fondu.

C'est la sidérurgie qui consomme le plus de vanadium. Les aciers qui en comportent 0,15 à 0,25 % (massiques) se caractérisent par une bonne résistance et une bonne tenue à l'usure. Certains composés du vanadium servent de catalyseurs dans l'industrie chimique (tel V_2O_5 qui contribue à oxyder SO_2 en SO_3). D'autres (tels que le *métavanadate de sodium* $NaVO_3$) sont utilisés dans la lutte contre les maladies des plantes. On emploie l'*acide vanadique* HVO_3 pour colorer verres et céramiques.

Le niobium, difficilement fusible, réfractaire et résistant à la corrosion, est de plus en plus utilisé dans la fabrication d'aciers pour appareils chimiques, conduites de pétrole et de gaz. On incorpore le niobium et certains de ses composés (*carbures*, *nitrures* et *siliciures*) dans les alliages afin d'augmenter leur résistance à chaud et leur tenue à la corrosion. Les alliages au niobium sont indispensables à la production de projectiles guidés, fusées, avions et vaisseaux spatiaux. L'*oxyde de niobium* (V) Nb_2O_5 est utilisé en qualité de catalyseur ainsi que pour obtenir des verres impénétrables aux rayons infrarouges et des verres à indice de réfraction élevé.

Le point de fusion élevé du tantale (2997 °C) et sa stabilité aux attaques chimiques et mécaniques expliquent sa présence dans des alliages destinés à fabriquer des appareils chimiques. Certaines combinaisons du tantale, telles que Ta_2O_3, $K_3[TaF_8]$, sont utilisées comme catalyseurs.

MÉTAUX DU SOUS-GROUPE SECONDAIRE DU GROUPE VI (FAMILLE DU CHROME)

§ 145. Généralités. Ce sous-groupe comprend le chrome, le molybdène et le tungstène.

Comme le montre le *Tableau 38*, les potentiels d'ionisation augmentent du chrome au tungstène : autrement dit, il y a condensation des couches électroniques quand la charge nucléaire augmente. Cet effet est particulièrement sensible lorsqu'on passe du molybdène au tungstène. Le chrome, le molybdène et le tungstène sont des éléments *d*. Possédant sur leur niveau périphérique un (chrome et molyb-

Tableau 38

Quelques caractéristiques des atomes des éléments de la famille du chrome

Elément	Numéro atomique	Configuration des deux dernières couches électroniques (état fondamental)	Rayon, nm		Premier potentiel d'ionisation, kJ/mol	Electronégativité relative (selon Pauling)
			atomique	de l'ion M^{6+}		
Cr	24	$3s^23p^63d^54s^1$	0,127	0,035	653	1,6
Mo	42	$4s^24p^64d^55s^1$	0,139	0,065	690	1,8
W	74	$5s^25p^65d^46s^2$	0,140	0,065	770	1,7

dène) ou deux (tungstène) électrons, ces éléments, contrairement à ceux du sous-groupe principal du groupe VI, présentent un caractère métallique marqué. L'analogie entre les éléments des deux sous-groupes ne se fait sentir que dans les composés du degré d'oxydation supérieur (+6).

Les éléments de la famille du chrome ont dans leurs combinaisons les degrés positifs suivants: 2, 3, 4, (5), 6 pour Cr ; (2), 3, 4, 5, 6 pour Mo et 2, (3), 4, 5, 6 pour W.

§ 146. **Propriétés du chrome, du molybdène et du tungstène.** Ce sont des métaux d'un blanc grisâtre, brillants. La présence d'impuretés exerce un grand effet sur leurs propriétés. Si le chrome pur est insuffisamment dur, le chrome industriel qui renferme des impuretés est le plus dur de tous les métaux. Le molybdène et le tungstène (purs) sont beaucoup plus mous, mais des traces d'impuretés font également croître leur dureté et leur fragilité. Tous ces métaux possèdent des points de fusion élevés. Leurs points de fusion et d'ébullition augmentent du chrome au tungstène, ce dernier étant le plus difficile à fondre de tous les métaux étudiés (F = 3410 °C).

Le chrome, le molybdène et le tungstène ne réagissent pas avec l'eau dans les conditions ordinaires, mais à une température très élevée on observe la réaction suivante:

$$2Cr + 6H_2O = 2Cr(OH)_3 + 3H_2\uparrow$$

C'est la couche d'oxyde à leur surface qui les protège contre l'attaque de l'eau. Ces métaux ne réagissent, dans les conditions normales, que sur le fluor. Pour obtenir leur réaction avec d'autres non-métaux, il faut élever (parfois très considérablement) la température. Ainsi, le chrome ne brûle dans l'oxygène qu'à 2000 °C et plus, le molybdène et le tungstène n'entrent en réaction avec l'azote que dès 1500 °C. Portés à l'incandescence à l'air, ces métaux s'oxydent: le chrome en Cr_2O_3, le molybdène et le tungstène en MoO_3 et WO_3.

On a pu obtenir par voie indirecte les oxydes suivants: CrO, CrO_2, CrO_3, WO_2. Les oxydes MoO_3 et WO_3 sont les plus stables. Ils s'évaporent sans se décomposer à 1000 °C, alors que CrO_3 se décompose dès 450 °C suivant la réaction

$$4CrO_3 = 2Cr_2O_3 + 3O_2$$

A l'état pulvérulent, le chrome, le molybdène et le tungstène réagissent à chaud sur le chlore, donnant $CrCl_3$, $MoCl_5$ et WCl_6. A hautes températures, le chrome pur absorbe une grande quantité d'hydrogène. Le molybdène en absorbe moins et le tungstène ne l'absorbe pratiquement pas. Dans la série de tensions, le chrome se trouve entre le zinc et le fer. Le molybdène et le tungstène sont situés à droite du chrome, mais à gauche de l'hydrogène.

Il est intéressant de considérer le comportement de ces métaux vis-à-vis des acides. Le chrome ne se dissout pas dans l'acide nitrique, quelle que soit sa concentration, non plus que dans l'eau régale: il se passive (se recouvre d'une couche protectrice compacte) au contact de l'acide nitrique. Il est, par contre, soluble dans l'acide chlorhydrique et l'acide sulfurique. Le chlorure chromeux est instable à l'air. L'oxygène atmosphérique l'oxyde facilement:

$$4CrCl_2 + 4HCl + O_2 = 4CrCl_3 + 2H_2O$$

Le molybdène ne réagit ni sur l'acide chlorhydrique ni sur l'acide sulfurique, mais il se dissout dans l'acide nitrique et l'eau régale. Le tungstène est plus stable aux acides que le molybdène. Il n'est soluble que dans l'eau régale et dans le mélange d'acides nitrique et fluorhydrique.

Les métaux que nous considérons ont un comportement différent vis-à-vis des alcalis. Le chrome ne réagit pas avec les alcalis fondus même à hautes températures. Le molybdène en est attaqué à chaud. Le tungstène, s'il ne se dissout pas dans les alcalis fondus, réagit néanmoins avec eux en présence d'oxygène ou d'oxydants ($NaNO_3$, $KClO_3$) en formant des tungstates:

$$2W + 4KOH + 3O_2 = 2K_2WO_4 + 2H_2O$$

§ 147. Combinaisons du chrome. De tous les composés du chrome on n'utilise en pratique que ceux de degrés +3 et +6, dont Cr_2O_3, CrO_3 et leurs dérivés. L'*oxyde de chrome* (III) Cr_2O_3 est un corps solide, difficilement fusible, d'un vert sombre, insoluble dans l'eau et dans les acides. On le prépare par oxydation à l'air de la poudre incandescente de chrome:

$$4Cr + 3O_2 = 2Cr_2O_3$$

ou bien par décomposition à chaud du sel $(NH_4)_2Cr_2O_7$:

$$(NH_4)_2Cr_2O_7 = Cr_2O_3 + N_2 + 4H_2O$$

A l'oxyde de chrome (III) correspond l'*hydroxyde chromique* $Cr(OH)_3$, corps d'un vert-gris, peu soluble dans l'eau. On l'obtient en agissant avec un alcali sur un sel chromique:

$$Cr_2(SO_4)_3 + 6NaOH = 2Cr(OH)_3\downarrow + 3Na_2SO_4$$

L'hydroxyde chromique a un caractère amphotère. Il réagit avec les acides

$$Cr(OH)_3 + 3HCl = CrCl_3 + 3H_2O$$

et avec les alcalis, donnant des *sels de l'acide chromeux* (*chromites*):

$$Cr(OH)_3 + NaOH = NaCrO_2 + 2H_2O \text{ (à l'état fondu)}$$

$$Cr(OH)_3 + 3NaOH = Na_3[Cr(OH)_6] \text{ (en solution)}$$

L'*oxyde de chrome* (VI) ou *anhydride chromique* CrO_3, corps cristallin rouge foncé, est facilement soluble dans l'eau où il engendre des acides chromiques. C'est un oxydant fort. Ainsi, l'oxydation de l'éthanol en présence de CrO_3 sec est tellement énergique que l'alcool s'enflamme spontanément et CrO_3 se réduit en Cr_2O_3. Il existe deux acides correspondants: *acide chromique* H_2CrO_4 et *acide dichromique* (*chromatochromique*) $H_2Cr_2O_7$. Ces acides qui ne sont connus qu'en solution dans l'eau, donnent des *chromates* (K_2CrO_4, $CaCrO_4$) et des *dichromates* ($K_2Cr_2O_7$, $CaCr_2O_7$).

A l'état cristallin et en solution, les chromates ont une coloration jaune due à la présence de l'ion chromate CrO_4^{2-}. Les dichromates sont d'un rouge-orange, coloration caractéristique de l'ion $Cr_2O_7^{2-}$. Les chromates se forment à partir des chromites soumis à l'action d'oxydants forts en milieu alcalin:

$$2Na_3[Cr(OH)_6] + 3Br_2 + 4NaOH = 2Na_2CrO_4 + 6NaBr + 8H_2O$$

La préparation industrielle du *chromate de sodium* Na_2CrO_4 se fait par calcination de la *chromite* (*fer chromé*) $F_2(CrO_2)_2$ avec du carbonate de sodium et en présence d'oxygène atmosphérique à 1100-1200 °C:

$$4Fe(CrO_2)_2 + 8Na_2CO_3 + 7O_2 = 8Na_2CrO_4 + 2Fe_2O_3 + 8CO_2$$

Le chromate de sodium est extrait de l'alliage à l'aide de l'eau. Les ions chromate sont stables en milieu neutre et alcalin. En milieu acide (lors de l'acidification des solutions aqueuses de chromates), ils se transforment en ions dichromate:

$$2CrO_4^{2-} + 2H^+ = Cr_2O_7^{2-} + H_2O$$

la solution devenant orangée. L'action d'un alcali transforme les ions dichromate en ions chromate:

$$Cr_2O_7^{2-} + 2OH^- = 2CrO_4^{2-} + H_2O$$

On ne trouvera donc que des dichromates en milieu acide et que des chromates en milieu alcalin:

$$2K_2CrO_4 + H_2SO_4 = K_2Cr_2O_7 + K_2SO_4 + H_2O$$
$$K_2Cr_2O_7 + 2KOH = 2K_2CrO_4 + H_2O$$

Industriellement, il est plus avantageux de produire les dichromates en utilisant le dioxyde de carbone, moins cher que l'acide sulfurique:

$$2Na_2CrO_4 + 2CO_2 + H_2O = Na_2Cr_2O_7 + 2NaHCO_3$$

Les chromates et les dichromates se distinguent par leur pouvoir oxydant très marqué.

Les dichromates de sodium et de potassium peuvent servir à obtenir l'oxyde de chrome (VI). Ce dernier se libère sous forme de cristaux aciculaires d'un rouge sombre lorsqu'on fait agir de l'acide sulfurique concentré sur une solution saturée de dichromate de sodium ou de potassium:

$$K_2Cr_2O_7 + H_2SO_4 = K_2SO_4 + H_2Cr_2O_7 = K_2SO_4 + 2CrO_3 + H_2O$$

§ 148. **Composés du molybdène et du tungstène.** Les composés du molybdène et du tungstène d'un degré d'oxydation inférieur à +6 sont peu stables. A la différence de l'oxyde de chrome (VI), les oxydes de molybdène (VI) et de tungstène (VI) ont une mauvaise solubilité dans l'eau, mais ils s'y dissolvent facilement en présence d'alcalis avec formation de *molybdates* et de *tungstates*, sels de l'*acide molybdique* H_2MoO_4 et de l'*acide tungstique* H_2WO_4. Ces acides se préparent, par exemple, en chauffant un molybdate ou un tungstate en présence d'un acide:

$$Na_2MoO_4 + H_2SO_4 = Na_2SO_4 + H_2MoO_4$$
$$K_2WO_4 + 2HCl = 2KCl + H_2WO_4$$

On peut isoler l'acide molybdique sous forme de cristaux jaunes $H_2MoO_4 \cdot H_2O$ ou d'aiguilles blanches H_2MoO_4. L'acide tungstique anhydre H_2WO_4 est jaune et son hydrate $H_2WO_4 \cdot H_2O$ est blanc. Les deux acides anhydres ne se dissolvent pas, pratiquement, dans l'eau. Ce sont des acides faibles.

Les molybdates et les tungstates sont beaucoup moins oxydants que les chromates et les dichromates.

§ 149. **Eléments de la famille du chrome à l'état naturel. Préparation et applications.** Le chrome, le molybdène et le tungstène ne se trouvent dans la nature que sous forme de combinaisons. Le chrome en est le plus répandu: l'écorce terrestre en contient $2 \cdot 10^{-2}$ % (massiques). Le minéral chromifère le plus important est la *chromite* (*chromoferrite*, *fer chromé* ou *chromaté*) $Fe(CrO_2)_2$. Le taux du molybdène dans ses minerais ne dépasse pas 1-2 % (massiques), sa propor-

tion dans l'écorce terrestre étant égale à $2{,}5 \cdot 10^{-4}$ % (massiques). L'industrie extrait le molybdène des minéraux suivants: la *molybdénite* (*plombagine*) MoS_2, la *wulfénite* (*plomb jaune*) $PbMoO_4$, powellite $CaMoO_4$.

Le tungstène naturel se trouve dans les minéraux suivants: la *scheelite* $CaWO_4$, la *wolframite* $(Fe, Mn)WO_4$, la *stolzite* $PbWO_4$.

La chromite est réduite par le carbone dans les fours électriques à haute température:

$$Fe(CrO_2)_2 + 4C = Fe + 2Cr + 4CO$$

L'alliage qui en résulte (*ferro-chrome*) est largement utilisé dans la fabrication d'acier au chrome. Le chrome pur est obtenu par fusion de la chromite avec du carbonate de sodium en présence d'oxygène de l'air, le chromate de sodium formé étant ensuite réduit par le carbone:

$$4Fe(CrO_2)_2 + 8Na_2CO_3 + 7O_2 = 8Na_2CrO_4 + 2Fe_2O_3 + 8CO_2$$
$$2Na_2CrO_4 + 3C = 2Na_2O + Cr_2O_3 + 3CO$$

Après purification, Cr_2O_3 est réduit par l'aluminium:

$$Cr_2O_3 + 2Al = Al_2O_3 + 2Cr$$

L'extraction du molybdène de ses minerais se fait en plusieurs étapes. D'abord, on procède à la calcination de la molybdénite:

$$2MoS_2 + 7O_2 = 2MoO_3 + 4SO_2$$

ou à sa fusion avec du carbonate de sodium en présence d'air, suivie d'un traitement à l'acide chlorhydrique concentré:

$$2MoS_2 + 6Na_2CO_3 + 9O_2 = 2Na_2MoO_4 + 4Na_2SO_4 + 6CO_2$$
$$Na_2MoO_4 + 2HCl = 2NaCl + H_2MoO_4 = 2NaCl + MoO_3 + H_2O$$

Puis, on réduit l'oxyde MoO_3 par l'hydrogène ou le carbone:

$$MoO_3 + 3H_2 = Mo + 3H_2O$$

Pour tirer le tungstène de la scheelite (tungstate de calcium), ce dernier est traité à l'acide chlorhydrique:

$$CaWO_4 + 2HCl = H_2WO_4\downarrow + CaCl_2$$

L'acide tungstique précipité est séparé et calciné en oxyde de tungstène, avant de le réduire par l'hydrogène à température élevée:

$$H_2WO_4 = WO_3 + H_2O$$
$$WO_3 + 3H_2 = W + 3H_2O$$

C'est la métallurgie qui utilise le plus de chrome. On additionne souvent de ferro-chrome les aciers fins. Les aciers qui contiennent 1-2 % (massiques) de chrome sont durs et résistants. L'*acier inox* en renferme 12 %. On recouvre de chrome des pièces d'automobiles,

des instruments de médecine, des corps de montres, car ces revêtements fournissent une bonne protection contre la corrosion, augmentent considérablement la dureté des objets, tout en leur conférant un aspect agréable.

Quelques alliages à haute résistance électrique (tel le *nichrome*, alliage du chrome avec le nickel) sont utilisés pour fabriquer des appareils de chauffage, des fours électriques.

Les chromates et les dichromates présentent également un intérêt pratique considérable. Le *chromate de plomb* $PbCrO_4$ sert à obtenir une couleur à l'huile, le *jaune de chrome*. Le *chromate de strontium* $SrCrO_4$ et le *chromate de cadmium* $CdCrO_4$ fournissent également des peintures. Les chromates et les dichromates sont utilisés par l'industrie chimique en qualité d'oxydants.

L'*alun de chrome* et *de potassium* $K_2SO_4 \cdot Cr_2(SO_4)_3 \cdot 24H_2O$ est employé pour traiter les peaux et pour mordancer les étoffes à teindre.

Le « mélange chromique » (dichromate de potassium en solution saturée mélangé d'acide sulfurique concentré) sert à laver la verrerie de laboratoire.

La destination principale du molybdène et du tungstène consiste à fournir des aciers alliés de haute qualité. Un acier au molybdène est résilient et résistant, réfractaire et stable à la corrosion. On en fait des canons, des pales de turbine, des arbres de machines, des pièces d'avion et d'auto. Des composés du molybdène servent de catalyseurs. On les emploie dans la fabrication d'émaux.

L'acier outil à coupe rapide contient jusqu'à 18-22 % (massiques) de tungstène. Un tel acier n'est pas détrempé même à la température du rouge. Les *carbures de tungstène et de molybdène* (WC et MoC), très durs, entrent dans la composition d'alliages très durs dont on fait les bouts coupants et les taillants de fleuret destinés à usiner les métaux particulièrement durs. Le *pobédite* * (80-85 % de W, 7-13 % de Co, 5-7 % de C) fournit l'exemple d'un tel alliage.

Le tungstène est, parmi les métaux, le plus difficile à fondre et le moins volatil (il ne s'évapore pas même à 2600 °C) : cela permet de l'utiliser dans les filaments des lampes électriques, les redresseurs et les anticathodes des tubes radiogènes. Les alliages du tungstène avec le cuivre et l'argent servent à fabriquer interrupteurs ordinaires et à couteaux, contacts de rupteurs, etc. L'alliage du tungstène avec le nickel et le cuivre qui répond à la composition (% massiques) : W 85-95, Ni 3-10, Cu 2-5, se caractérise par une densité élevée. On en fabrique des écrans de protection contre le rayonnement gamma. Certaines combinaisons du tungstène sont utilisées comme catalyseurs dans la fabrication d'essences de haute qualité. On s'en sert également pour imprégner les tissus afin de les rendre résistants au feu et à l'eau.

* C'est le premier (1929) alliage métallocéramique dur produit en Union Soviétique. (*N.d.R.*)

MÉTAUX DU SOUS-GROUPE SECONDAIRE DU GROUPE VII (FAMILLE DU MANGANÈSE)

§ 150. Généralités. Trois éléments constituent ce sous-groupe: le manganèse, le technétium et le rhénium.

A la différence des éléments du sous-groupe principal du groupe VII, les éléments de la famille du manganèse utilisent pour former leurs liaisons chimiques les orbitales des deux dernières couches électroniques. Dans leurs atomes les électrons de valence se trouvent sur deux niveaux énergétiques: deux électrons *s* sur le niveau périphérique et cinq électrons *d* sur l'avant-dernier niveau (*Tableau 39*).

Tableau 39

Quelques caractéristiques des atomes des éléments de la famille du manganèse

Elément	Numéro atomique	Configuration des deux dernières couches électroniques (état fondamental)	Rayon, nm		Premier potentiel d'ionisation, kJ/mol	Electronégativité relative (selon Pauling)
			atomique	de l'ion M^{7+}		
Mn	25	$3s^23p^63d^54s^2$	0,130	0,046	720	1,5
Tc	43	$4s^24p^64d^55s^2$	0,135	0,056	702	1,9
Re	75	$5s^25p^65d^56s^2$	0,137	0,056	770	1,9

Les éléments en questions n'ont dans leurs combinaison que des degrés d'oxydation positifs: Mn (1), 2, 3, 4, (5), 6, 7; Tc et Re (1), 2, 3, 4, 5, 6, 7.

Comme il découle du *Tableau 39*, le technétium et le rhénium ont des rayons atomiques et ioniques voisins et, donc, des propriétés proches. Le caractère métallique et la réactivité décroissent du manganèse au rhénium.

§ 151. Manganèse et ses composés. Extérieurement, le manganèse ressemble au fer, mais il est plus dur que ce dernier. C'est un métal blanc argent de densité 7200 kg/m³, fondant à 1260 °C. Il s'oxyde facilement à l'air. La couche d'oxyde recouvre rapidement sa surface et le protège contre une oxydation plus poussée. Une couche d'oxyde encore plus compacte se forme sous l'action de l'acide nitrique froid. Le manganèse s'allie au fer en toutes proportions.

Propriétés chimiques. Le manganèse réagit très lentement avec l'eau froide. Cette réaction s'accélère à chaud. Il se dissout aisément dans l'eau en présence de chlorure d'ammonium qui empêche la précipitation de l'hydroxyde de manganèse:

$$Mn + 2H_2O + 2NH_4Cl = MnCl_2 + 2NH_4OH + H_2\uparrow$$

Il remplace sans peine l'hydrogène des acides dilués:

$$Mn + 2HCl = MnCl_2 + H_2\uparrow$$
$$Mn + H_2SO_4 = MnSO_4 + H_2\uparrow$$

A froid, les acides sulfurique et nitrique concentrés ne dissolvent pas le manganèse. Il s'y dissout à chaud en libérant respectivement les oxydes SO_2, NO et NO_2:

$$Mn + 2H_2SO_4 = MnSO_4 + SO_2 + 2H_2O$$
$$3Mn + 8HNO_3 = 3Mn(NO_3)_2 + 2NO + 4H_2O$$
$$Mn + 4HNO_3 = Mn(NO_3)_2 + 2NO_2 + 2H_2O$$

A l'état pulvérulent et à chaud, le manganèse se combine directement au soufre, à l'azote, au phosphore, au carbone, au silicium et au bore (composés de degré d'oxydation +2):

$$Mn + S = MnS \qquad 3Mn + N_2 = Mn_3N_2$$
$$3Mn + 2P = Mn_3P_2 \qquad 2Mn + Si = Mn_2Si$$

Avec les halogènes il donne aisément des sels MnX_2, de couleur rose. Le manganèse est capable de réduire un bon nombre d'oxydes métalliques:

$$3Mn + Fe_2O_3 = 3MnO + 2Fe$$

On s'en sert en métallurgie dans l'élaboration d'aciers.

Combinaisons oxygénées du manganèse. Avec l'oxygène le manganèse forme toute une série d'oxydes: MnO, Mn_2O_3, MnO_2, MnO_3, Mn_2O_7, Mn_3O_4 ou $MnO\cdot Mn_2O_3$ (oxyde salin ou mixte) et leurs dérivés. Les cristaux vert-gris de l'*oxyde de manganèse* (II) MnO résultent de la décomposition de $MnCO_3$ ou de la réduction de MnO_2 par l'hydrogène:

$$MnO_2 + H_2 = MnO + H_2O$$

L'oxygène atmosphérique oxyde MnO en MnO_2 à température élevée. L'*hydroxyde de manganèse* (II) ou *hydroxyde manganeux* qui correspond à l'oxyde MnO est une base. A l'air, cet hydroxyde est facilement oxydé par l'oxygène en *hydroxyde de manganèse* (IV), de couleur brune:

$$2Mn(OH)_2 + O_2 + 2H_2O = 2Mn(OH)_4$$

L'action des acides sur $Mn(OH)_4$ conduit à des *sels manganeux* (de degré d'oxydation +2):

$$2Mn(OH)_4 + 2H_2SO_4 = 2MnSO_4 + 6H_2O + O_2$$

L'*oxyde de manganèse* (III) Mn_2O_3 (cristaux bruns) est également basique. A cet oxyde correspond l'*hydroxyde de manganèse* (III) ou *hydroxyde manganique* $Mn(OH)_3$ brun-noir. L'*oxyde de manganèse* (IV) MnO_2 (cristaux noirs) est amphotère, à caractères acide et basique faibles. L'*oxyde de manganèse* (VI) MnO_3 ainsi que l'*acide*

manganique H_2MnO_4 qui lui correspond, n'ont jamais été obtenus à l'état libre. Les solutions aqueuses des sels de cet acide ont une coloration verte. L'*oxyde de manganèse* (VII) Mn_2O_7 (liquide huileux noir verdâtre) est l'anhydride de l'*acide permanganique* $HMnO_4$. L'*oxyde de manganèse* Mn_3O_4 (ou $MnO \cdot Mn_2O_3$) peut être considéré comme le manganite manganeux Mn_2MnO_4 (sel de l'*acide manganeux* H_4MnO_4).

Ainsi, les oxydes de manganèse de degrés inférieurs (MnO, Mn_2O_3) ont un caractère basique, l'oxyde MnO_2 est amphotère et MnO_3 et Mn_2O_7 sont des oxydes acides. Dans les conditions normales, MnO_2 est l'oxyde de manganèse le plus stable. Il est pratiquement insoluble dans l'eau et forme avec les acides forts les sels instables de manganèse (IV) dont le manganèse est assez facilement réduit au degré 2:

$$2MnO_2 + 2H_2SO_4 = 2MnSO_4 + 2H_2O + O_2$$

La fusion de MnO_2 avec des alcalis en présence d'oxygène atmosphérique ou d'oxydants (KNO_3 par exemple) conduit aux manganates, sels vert foncé de l'acide manganique H_2MnO_4:

$$2MnO_2 + 4KOH + O_2 = 2K_2MnO_4 + 2H_2O$$

$$MnO_2 + 2KOH + KNO_3 = K_2MnO_4 + KNO_2 + H_2O$$

L'acide manganique se forme si l'on acidifie une solution de K_2MnO_4:

$$K_2MnO_4 + H_2SO_4 = K_2SO_4 + H_2MnO_4$$

Cet acide instable se décompose suivant la réaction

$$3H_2MnO_4 = 2HMnO_4 + MnO_2 + 2H_2O$$

Les manganates sont également instables en solution dans l'eau, se transformant progressivement en permanganates et oxyde de manganèse (IV):

$$3K_2MnO_4 + 2H_2O \rightleftharpoons 2KMnO_4 + MnO_2 + 4KOH$$

L'action des oxydants forts transforme complètement un manganate en un *permanganate*, sel de l'acide permanganique:

$$2K_2MnO_4 + Cl_2 = 2KMnO_4 + 2KCl$$

L'*acide permanganique* $HMnO_4$, connu uniquement en solution dans l'eau, est un acide fort. Les permanganates sont des corps cristallins d'un violet foncé (à l'exception d'$AgMnO_4$ qui est blanc), facilement solubles dans l'eau. Le permanganate de potassium $KMnO_4$ (cristaux brillants presque noirs) en est de loin le plus important pratiquement. Sa solution aqueuse a une couleur framboise intense, caractéristique des ions MnO_4^-. En soumettant les cristaux de $KMnO_4$ à l'action de l'acide sulfurique concentré refroidi, on assiste à la formation de l'acide permanganique qui se décompose en

présence de H_2SO_4 concentré (agent hydrophile fort):

$$2KMnO_4 + H_2SO_4 = K_2SO_4 + 2HMnO_4 = K_2SO_4 + Mn_2O_7 + H_2O$$

L'oxyde de manganèse (VII) se dissout facilement dans l'eau donnant une solution violette d'acide permanganique. Stable à une température inférieure à 0 °C, il se décompose avec explosion à la température normale:

$$2Mn_2O_7 = 4MnO_2 + 3O_2$$

Mn_2O_7 est un oxydant très fort (le papier et les alcools s'enflamment à son contact), mais l'on ne l'utilise pas en laboratoire à cause de son instabilité.

Le permanganate de potassium $KMnO_4$ est un des oxydants les plus répandus. Sa réduction en milieu aqueux présente des variations en fonction du pH: lorsque la solution est fortement alcaline et que le réducteur s'y trouve en quantité limitée, $KMnO_4$ donne des composés de Mn (VI), par exemple

$$2KMnO_4 + KNO_2 + 2KOH = 2K_2MnO_4 + KNO_3 + H_2O$$

En milieu neutre ou faiblement alcalin, il se réduit en MnO_2:

$$2KMnO_4 + 3KNO_2 + H_2O = 2MnO_2 + 3KNO_3 + 2KOH$$

Enfin, en milieu acide ($pH < 7$), il donne des sels de Mn (II):

$$2KMnO_4 + 5KNO_2 + 3H_2SO_4 = 5KNO_3 + K_2SO_4 + 2MnSO_4 + 3H_2O$$

L'oxydation des composés des degrés d'oxydation inférieurs subit également l'effet du milieu et de la nature de l'oxydant. Ainsi, Mn (II) s'oxyde en Mn (IV) en solution alcaline:

$$2Mn(NO_3)_2 + O_2 + 4NaOH = 2MnO_2 + 4NaNO_3 + 2H_2O$$

Au cours de la fusion avec de l'hydroxyde de potassium et du sel de Berthollet, l'oxyde de manganèse (IV) est oxydé en manganate:

$$3MnO_2 + KClO_3 + 6KOH = 3K_2MnO_4 + KCl + 3H_2O$$

§ 152. Technétium et rhénium. Leurs composés. Le technétium est un métal brun clair et le rhénium, un métal d'un blanc argent. La densité du technétium est de 11 500 kg/m³ et celle du rhénium, 21 000 kg/m³. La température de fusion de Tc est 2140 °C et celle de Re, 3180 °C.

Propriétés chimiques. Dans la série de tensions, ces deux métaux sont situés à droite du cuivre. Le technétium chauffé dans l'oxygène s'oxyde en Tc_2O_7. Le rhénium, plus difficile à oxyder, donne les oxydes ReO_3 et Re_2O_7. Le technétium ne réagit avec le fluor et le chlore qu'à 400 °C. Les produits correspondants sont TcF_6 et $TcCl_6$. Le rhénium donne avec le fluor et le chlore, à chaud, ReF_4, ReF_6 et $ReCl_5$. On connaît plusieurs *sulfures de technétium* et *de rhénium*:

Tc_2S_7, TcS_2, TcS, Re_2S_7, Re_2S_3 et ReS. On n'a pu obtenir aucun carbure de rhénium. Le technétium et le rhénium ne réagissent qu'avec les acides oxydants:

$$3Re + 7HNO_3 = 2H_2O + 7NO + \underset{\text{acide perrhénique}}{3HReO_4}$$

Composés oxygénés du technétium et du rhénium. On connaît deux oxydes de technétium: TcO_2 et Tc_2O_7. L'*oxyde de technétium* (IV) TcO_2 est libéré lors de l'hydrolyse des halogénures TcX_4:

$$TcCl_4 + 2H_2O = TcO_2 + 4HCl$$

Il s'agit d'un oxyde amphotère, soluble dans les acides et les alcalis concentrés, oxydé par l'oxygène en Tc_2O_7.

L'*oxyde de technétium* (VII) Tc_2O_7 est, contrairement à Mn_2O_7, un solide stable de couleur jaune qui se dissout facilement dans l'eau en formant l'*acide pertechnétique* $HTcO_4$.

Le rhénium forme les oxydes Re_2O, ReO, ReO_2 (noir), ReO_3 (rouge), Re_2O_7 (jaune). Re_2O et ReO sont basiques, ReO_2 amphotère, ReO_3 et Re_2O_7 acides.

L'*oxyde de rhénium* (VII) ReO_7 en est le plus stable. Il fond sans se décomposer au voisinage de 300 °C et bout à 360 °C environ. On le prépare en chauffant du rhénium en poudre dans un courant d'oxygène ($4Re + 7O_2 = 2Re_2O_7$). Sa dissolution dans l'eau conduit à une solution incolore d'*acide perrhénique*:

$$Re_2O_7 + H_2O = 2HReO_4$$

qui n'existe qu'en solution dans l'eau. Ses sels (*perrhénates*) sont plus stables que les permanganates: le degré d'oxydation du rhénium n'y est réduit que par l'action de réducteurs forts.

L'*oxyde de rhénium* (IV) ReO_2 est moins stable que l'oxyde de manganèse (IV). Ainsi, chauffé à l'air, ReO_2 se transforme en Re_2O_7:

$$4ReO_2 + 3O_2 = 2Re_2O_7$$

Le long de la série Mn (VII)-Tc (VII)-Re (VII), la stabilité des composés augmente et le pouvoir oxydant diminue. La force des acides $HMnO_4$, $HTcO_4$, $HReO_4$ diminue quelque peu quand on passe de $HMnO_4$ à $HReO_4$.

§ 153. Eléments de la famille du manganèse dans la nature. Préparation et applications. De ces trois éléments, seul le manganèse est suffisamment abondant dans l'écorce terrestre: $9 \cdot 10^{-2}$ % (massiques). Son minéral principal est la *pyrolusite* MnO_2. Le rhénium est un élément rare (10^{-7} % massiques) qui ne forme pas de minéraux séparés. On en trouve, en quantités insignifiantes, dans les minerais molybdénifères.

Mendéléev avait prédit l'existence et les propriétés du technétium (« éka-manganèse ») dès 1871. Cet élément se trouve, en quantités infinitésimales, dans certains minerais radioactifs. C'est le premier élément chimique obtenu par voie artificielle, d'où le nom de technétium (« technique »).

Le technétium fut découvert en 1937 par Perrier et Segré comme produit de la réaction nucléaire:

$$^{92}_{42}Mo + ^{2}_{1}H \rightarrow ^{93}_{43}Tc + 2^{1}_{0}n$$

Le manganèse fut préparé pour la première fois par réduction de la pyrolusite avec le charbon de bois:

$$MnO_2 + 2C = Mn + 2CO$$

Ce manganèse réduit contenait beaucoup de carbures de manganèse.

Aujourd'hui, on le prépare, de préférence, à l'aide de deux procédés: *aluminothermique* et *électrolytique*. Dans le premier procédé, la pyrolusite est calcinée:

$$3MnO_2 = Mn_3O_4 + O_2$$

après quoi l'oxyde de manganèse (II, III) est mélangé d'aluminium et allumé dans un container approprié:

$$3Mn_3O_4 + 8Al = 9Mn + 4Al_2O_3$$

La réaction, suffisamment rapide, n'exige aucun apport d'énergie supplémentaire. Après refroidissement, on élimine la scorie cassante, le lingot de manganèse étant broyé avant le traitement ultérieur. Ce procédé ne permet pas d'obtenir du manganèse très pur.

Au cours du raffinage électrolytique du manganèse, on voyait se déposer à la cathode non pas du manganèse pur (comme c'est le cas pour le cuivre ou le nickel), mais du métal mélangé d'oxydes. De plus, ce métal était poreux, peu résistant, difficile à transformer.

Plusieurs tentatives pour trouver le régime optimal de l'électrolyse des sels de manganèse avaient échoué. Ce n'est qu'en 1939 que le chercheur soviétique Agladzé a su résoudre ce problème en obtenant un manganèse électrolytique pur à 99,9 % et plus.

Aujourd'hui, le technétium est tiré par dizaines de kilogrammes des produits de fission de l'uranium et du plutonium qui se forment dans les réacteurs nucléaires.

Ce procédé d'extraction du technétium des fragments d'uranium et de plutonium est très compliqué: on ne tire d'un kilogramme de ces fragments que quelque 10 g de technétium 99. Sa période radioactive est égale à 212 000 ans. Le phénomène d'accumulation du technétium dans les réacteurs nucléaires a donné la possibilité d'établir les propriétés de cet élément, de l'isoler à l'état pur, d'étudier plusieurs de ses composés.

Le rhénium est préparé par chauffage du perrhénate d'ammonium dans un courant d'hydrogène:

$$2NH_4ReO_4 + 4H_2 = 2Re + N_2 + 8H_2O$$

Un autre procédé consiste à électrolyser les solutions aqueuses do $KReO_4$ et NH_4ReO_4.

La métallurgie consomme la majeure partie du manganèse produit. On l'introduit avec le minerai de fer dans le haut-fourneau pour éliminer le soufre de la fonte (le manganèse se combine au soufre plus facilement que le fer, formant une scorie à bas point de fusion). Son aptitude à fixer le soufre et l'oxygène est également utilisée dans l'élaboration d'acier. A l'heure actuelle, on applique en guise de calmant un alliage du manganèse avec le fer (*ferromanganèse*) qui contient 75 à 80 % de Mn. Les aciers au manganèse possèdent une bonne résistance mécanique. L'acier qui contient 13 à 15 % (massiques) de Mn et 1-1,5 % (massiques) de C, est dur et résiste bien à l'usure. On en fabrique des concasseurs qui réduisent les roches les plus dures, des pièces d'excavateurs et de bulldozers.

Le manganèse confère aux aciers spéciaux une bonne stabilité à la corrosion, une résistance particulière à l'usure, une bonne ductilité et une bonne dureté. Il améliore également les caractéristiques du cuivre. Les alliages du manganèse avec le cuivre sont tenaces et résistent bien à la corrosion. On en fait des pales de turbine, alors que les bronzes au manganèse servent à fabriquer les hélices et autres pièces d'avion.

L'oxyde de manganèse (IV) MnO_2 et le permanganate de potassium $KMnO_4$ sont les plus utilisés parmi les composés du manganèse. L'oxyde de manganèse (IV) est utilisé comme dépolarisant des piles électrochimiques, comme catalyseur dans certains procédés chimiques et aussi comme oxydant (en particulier, dans la fabrication de verre pour oxyder les dérivés sulfurés du fer qui confèrent au verre une coloration sombre). Le permanganate de potassium est fréquemment employé en laboratoire en tant qu'un oxydant fort et en médecine : pour laver les plaies et traiter les brûlures cutanées.

Le technétium qui se caractérise par une très bonne incorrodabilité, pourrait être employé comme matériau de construction et ses alliages avec d'autres métaux comme des supraconducteurs parfaits (le technétium devient supraconducteur à 11,2 K : c'est la plus haute température pour les métaux purs). Les sels de l'acide pertechnétique ($HTcO_4$) sont les *meilleurs inhibiteurs* de la corrosion du fer et de l'acier à bas carbone. Mais deux circonstances freinent la généralisation de l'emploi du technétium et des pertechnétates : la radioactivité du technétium et son coût élevé.

Certains alliages du rhénium servent à confectionner des électrodes spéciales. L'alliage du rhénium avec le platine fournit des thermoéléments qui permettent de mesurer les températures allant jusqu'à 1900 °C. Les filaments de rhénium utilisés dans les lampes électriques sont plus durables (en raison de leur réfractarité plus élevée) que les filaments de tungstène. Enfin, le rhénium est utilisé comme catalyseur dans quelques procédés chimiques.

MÉTAUX DU SOUS-GROUPE SECONDAIRE DU GROUPE VIII (FAMILLE DU FER)

§ **154. Généralités.** La famille (*triade*) du fer comprend trois éléments du groupe VIII : fer, cobalt et nickel.

Ces éléments forment leurs liaisons chimiques à l'aide des orbitales des deux dernières couches électroniques (*Tableau 40*). Les

Tableau 40

Quelques caractéristiques des atomes des éléments de la triade du fer

Elément	Numéro atomique	Configuration des deux dernières couches électroniques (état fondamental)	Rayon, nm		Premier potentiel d'ionisation kJ/mol	Electronégativité relative (selon Pauling)
			atomique	de l'ion M^{2+}		
Fe	26	$3s^2 3p^6 3d^6 4s^2$	0,1227	0,0370	764	1,8
Co	27	$3s^2 3p^6 3d^7 4s^2$	0,1181	0,0353	760	1,8
Ni	28	$3s^2 3p^6 3d^8 4s^2$	0,1139	0,0337	739	1,8

électrons de valence de l'atome de fer remplissent les orbitales de la façon suivante :

	3d					4s	4p		
Fe	↓↑	↓	↓	↓	↓	↓↑			

Lorsque l'atome de fer s'excite, un des électrons appariés *4s* passe dans l'état *4p* et l'atome de fer se trouve ainsi en possession de six électrons non appariés : le fer dans cet état peut être hexavalent.

Les atomes de cobalt et de nickel ont une configuration analogue de la couche périphérique, mais les nombres respectifs d'électrons *3d* non appariés sont égaux à trois et à deux.

Suite à leur électronégativité peu élevée, les atomes de cette famille n'ont que des degrés d'oxydation positifs. Dans leurs combinaisons les plus stables, le cobalt et le nickel sont au degré +2 et le fer au degré +3.

§ **155. Fer et ses combinaisons.** Le fer chimiquement pur est un métal ductile d'un blanc argent, d'une aimantation et d'une désaimantation aisées, de densité 7870 kg/m^3. Le fer fond à 1539 °C et bout à 2740 °C. Il est malléable, conduit bien l'électricité et la chaleur.

Le fer de haute pureté est stable à l'air et dans l'eau, suite à la formation à sa surface d'une couche compacte d'oxydes. Mais le fer ordinaire qui contient des impuretés de toutes sortes, est vite rouillé dans une atmosphère humide:

$$4Fe + 3O_2 + 6H_2O = 4Fe(OH)_3$$

Le fer pulvérulent est vite oxydé par l'oxygène atmosphérique en oxyde ferrique Fe_2O_3 ou en Fe_3O_4:

$$4Fe + 3O_2 = 2Fe_2O_3$$

$$3Fe + 2O_2 = Fe_3O_4$$

Le fer réagit aisément avec le chlore donnant deux chlorures: $FeCl_2$ et $FeCl_3$. A chaud, le fer entre en réaction avec plusieurs corps: carbone, azote, soufre et autres non-métaux:

$$3Fe + C = \underset{\text{carbure de fer}}{Fe_3C} \qquad 2Fe + N_2 = \underset{\text{nitrure de fer}}{2FeN} \qquad Fe + S = \underset{\text{sulfure de fer}}{FeS}$$

Le fer se dissout facilement dans les acides chlorhydrique et sulfurique dilués:

$$Fe + 2HCl = FeCl_2 + H_2$$

$$Fe + H_2SO_4 = FeSO_4 + H_2$$

et dans l'acide sulfurique concentré (uniquement à chaud):

$$2Fe + 6H_2SO_4 = Fe_2(SO_4)_3 + 3SO_2 + 6H_2O$$

Le fer se passive dans l'acide nitrique concentré en se recouvrant d'une couche d'oxydes insolubles.

Il forme deux séries de combinaisons: composés ferreux de degré d'oxydation +2 et composés ferriques de degré d'oxydation +3. Les derniers sont les plus stables.

Composés du fer (II). L'*oxyde ferreux* FeO, basique, est un corps cristallin de couleur noire, insoluble dans l'eau, mais facilement soluble dans les acides:

$$FeO + 2HCl = FeCl_2 + H_2O$$

Il est préparable à partir de Fe_2O_3 par l'action de l'oxyde de carbone (II) à 500 °C:

$$Fe_2O_3 + CO = 2FeO + CO_2$$

Les *sels ferreux* sont des réducteurs:

$$2FeCl_2 + Cl_2 = 2FeCl_3$$

A l'air, en présence d'eau, ils s'oxydent lentement en *sels ferriques*:

$$4FeSO_4 + O_2 + 2H_2O = \underset{\text{hydroxosulfate de fer (III)}}{4Fe(OH)SO_4}$$

Lorsqu'on additionne une solution de sel ferreux d'une solution alcaline, on voit précipiter de l'hydroxyde de fer (II) $Fe(OH)_2$ d'un blanc bleuâtre:

$$FeCl_2 + 2NaOH = Fe(OH)_2\downarrow + 2NaCl$$

Le précipité devient rapidement noir, puis brun. $Fe(OH)_2$ est donc également un réducteur:

$$4Fe(OH)_2 + O_2 + 2H_2O = 4Fe(OH)_3$$

Composés du fer (III). L'*oxyde ferrique* Fe_2O_3 est un solide pulvérulent d'un brun rougeâtre. Il présente un caractère faiblement amphotère. Sa fusion avec des alcalis ou des carbonates alcalins conduit à des *ferrites*:

$$Fe_2O_3 + Na_2CO_3 = \underset{\text{ferrite de sodium}}{2NaFeO_2} + CO_2$$

Les ferrites, dérivés d'un acide très faible ($HFeO_2$), s'hydrolysent complètement dans l'eau:

$$2NaFeO_2 + H_2O = Fe_2O_3 + 2NaOH$$

L'oxyde ferrique se dissout dans les acides:

$$Fe_2O_3 + 3H_2SO_4 = Fe_2(SO_4)_3 + 3H_2O$$

Les sels ferriques sont des oxydants:

$$2FeCl_3 + 2NaI = 2FeCl_2 + 2NaCl + I_2$$

$$2FeCl_3 + Fe = 3FeCl_2$$

$$2FeCl_3 + H_2S = 2FeCl_2 + S + 2HCl$$

L'eau les hydrolyse dans une mesure considérable en donnant des sels basiques:

$$FeCl_3 + H_2O \rightleftharpoons Fe(OH)Cl_2 + HCl$$

Ces solutions sont colorées en brun foncé. L'acidification d'une telle solution inhibe l'hydrolyse, l'équilibre se déplace vers la gauche et la coloration devient moins intense.

Outre les sels de Fe (II) et de Fe (III), on connaît les ferrates, sels de l'acide ferrique H_2FeO_4, inexistant à l'état libre. On les prépare par oxydation du fer ou de l'oxyde ferrique au moyen d'oxydants forts:

$$Fe_2O_3 + 3KNO_3 + 4KOH = 2K_2FeO_4 + 3KNO_2 + 2H_2O$$

Mis en solution, le ferrate de potassium K_2FeO_4 (d'un rouge foncé) se décompose lentement en dégageant de l'oxygène:

$$4K_2FeO_4 + 10H_2O = 4Fe(OH)_3 + 8KOH + 3O_2$$

Les ferrates ont des propriétés oxydantes marquées en milieu acide:

$$2K_2FeO_4 + 16HCl = 4KCl + 2FeCl_3 + 3Cl_2 + 8H_2O$$

Complexes du fer. Le fer a une tendance accusée aux réactions de complexation. Parmi les complexes stables du fer, les cyanoferrates de potassium méritent une attention particulière.

Le *ferrocyanure [hexacyanoferrate* (II)] *de potassium* $K_4[Fe(CN)_6]$ résulte de l'action d'un excès de cyanure de potassium sur une solution de sel ferreux :

$$FeCl_2 + 2KCN = 2KCl + Fe(CN)_2\downarrow$$
$$Fe(CN)_2 + 4KCN = K_4[Fe(CN)_6]$$

L'hexacyanoferrate (II) de potassium est un sel de l'*acide ferrocyanhydrique* $H_4[Fe(CN)_6]$. A son tour, le *ferricyanure [hexacyanoferrate* (III)] *de potassium* $K_3[Fe(CN)_6]$ est un sel de l'*acide ferricyanhydrique* $H_3[Fe(CN)_6]$.

Une propriété importante du ferrocyanure de potassium est son action sur les ions Fe^{3+} en solution, avec formation d'un sel bleu difficilement soluble, le *bleu de Berlin* $KFe[Fe(CN)_6]$:

$$FeCl_3 + K_4[Fe(CN)_6] = KFe[Fe(CN)_6]\downarrow + 3KCl$$

Le ferricyanure de potassium réagit en solution sur les ions Fe^{2+}, en donnant un sel peu soluble d'un bleu éclatant, le bleu de Turnbull $KFe[Fe(CN)_6]$:

$$FeCl_2 + K_3[Fe(CN)_6] = KFe[Fe(CN)_6]\downarrow + 2KCl$$

On considère que le bleu de Berlin et le bleu de Turnbull sont identiques l'un à l'autre, car en solution un équilibre d'oxydoréduction est observé :

$$Fe^{3+} + [Fe(CN)_6]^{4-} \rightleftarrows Fe^{2+} + [Fe(CN)_6]^{3-}$$

§ 156. Cobalt et ses combinaisons. Le cobalt est un métal dur d'un blanc argent, malléable. Son apparence rappelle le fer. De densité 8830 kg/m³, il fond à 1439 °C et bout à 2255 °C.

Le cobalt résiste mieux que le fer à l'action de l'eau, de l'air et des acides. Il possède des propriétés magnétiques. Sous sa forme compacte, il ne réagit pas même avec les non-métaux types (oxygène, soufre, halogènes), mais sa réactivité augmente de façon considérable lorsqu'on le réduit en poudre et qu'on élève la température. Le cobalt ne se combine pas directement à l'azote. Il ne réagit avec le soufre, le chlore et le brome qu'en présence d'humidité et à chaud, formant respectivement le sulfure CoS, le chlorure $CoCl_2$ et le bromure $CoBr_2$. A haute température, le cobalt forme avec le phosphore un phosphure et avec le carbone un carbure. Pourtant, le carbure de cobalt Co_3C est instable : il se décompose dès que la température a baissé.

27—01151

L'eau est sans action sur le cobalt. Les acides chlorhydrique, sulfurique et nitrique en solution diluée le dissolvent lentement:

$$Co + 2HCl = CoCl_2 + H_2$$
$$Co + H_2SO_4 = CoSO_4 + H_2$$
$$3Co + 8HNO_3 = 3Co(NO_3)_2 + 2NO + 4H_2O$$

Ainsi que le fer, le cobalt se passive à froid au contact de l'acide nitrique concentré.

Toujours à l'exemple du fer, le cobalt présente dans ses combinaisons les degrés d'oxydation +2 et +3. L'*oxyde* et l'*hydroxyde de cobalt* (II) ressemblent aux combinaisons correspondantes du fer. Cette analogie se manifeste non seulement dans leur caractère basique, mais aussi dans leur faculté de s'oxyder lentement à l'air:

$$4Co(OH)_2 + O_2 + 2H_2O = 4Co(OH)_3$$

L'*oxyde et l'hydroxyde de cobalt* (III) n'ont aucun caractère amphotère (comme c'est le cas pour l'oxyde et l'hydroxyde ferriques). Ce sont des oxydants:

$$2Co_2O_3 + 4H_2SO_4 = 4CoSO_4 + 4H_2O + O_2$$
$$2Co(OH)_3 + 6HCl = 2CoCl_2 + Cl_2 + 6H_2O$$

Le cobalt a une tendance très marquée à se complexer. La plupart de ses complexes sont hexacoordinés. On connaît beaucoup de combinaisons très diverses du cobalt (III) où ce métal est présent en qualité d'un cation ou d'un anion complexe. Ce sont, par exemple, les complexes $[Co(NH_3)_6]Cl_3$ et $K_3[Co(NO_2)_6]$.

§ 157. **Nickel et ses combinaisons.** Métal d'un blanc argenté, très dur, ferromagnétique, le nickel est facile à forger et à polir. Plusieurs de ses caractéristiques physiques sont voisines de celles du cobalt. Sa densité est égale à 8900 kg/m³, le point de fusion à 1455 °C. Sa masse atomique est inférieure de 0,23 à la masse atomique du cobalt.

Le nickel compact ne réagit pas avec l'air et avec l'eau. Il ne présente, dans les conditions ordinaires, aucune réaction notable même avec les non-métaux francs: oxygène, soufre, halogènes. Il n'est pas attaqué par les alcalis et certains acides. L'incorrodabilité élevée du nickel est due à la formation de couches d'oxydes d'un bon effet protecteur. A chaud, le nickel réagit sur l'oxygène, le soufre, le chlore, le brome, le carbone pour former NiO, NiS, $NiCl_2$, $NiBr_2$, Ni_3C. Il se dissout lentement dans les acides chlorhydrique, sulfurique et nitrique dilués.

Les composés du nickel sont analogues à ceux du cobalt. L'*oxyde de nickel* (II), basique, a la forme de cristaux vert-gris. L'*oxyde de nickel* (III), également basique, est d'un noir grisâtre. A ces oxydes

correspondent les *hydroxydes* $Ni(OH)_2$, vert clair, et $Ni(OH)_3$, noir. Cependant, on ne connaît que des sels de Ni (II). A la différence des hydroxydes de fer (II) et de cobalt (II), $Ni(OH)_2$ n'est pas oxydé par l'oxygène atmosphérique. Les sels de nickel (II) résistent également à l'oxygène de l'air. Seule l'action des oxydants forts (chlore, etc.) en milieu alcalin transforme l'hydroxyde nickéleux en hydroxyde nickélique :

$$2Ni(OH)_2 + 2NaOH + Cl_2 = 2Ni(OH)_3 + 2NaCl$$

L'hydroxyde $Ni(OH)_3$ rappelle par ses propriétés l'hydroxyde de cobalt (III), mais son pouvoir oxydant est plus prononcé :

$$2Ni(OH)_3 + 6HCl = 2NiCl_2 + Cl_2 + 6H_2O$$

Le nickel forme un bon nombre de complexes. Ils sont, pour la plupart, hexacoordinés. On connaît des complexes du nickel dont la sphère interne renferme simultanément, en qualité de ligands, des molécules H_2O et NH_3, tel $[Ni(NH_3)_4(H_2O)_2]Cl_2$.

§ 158. Etat naturel des éléments de la triade du fer. Préparation et applications. L'élément fer est un des plus répandus dans la nature : sa proportion dans l'écorce terrestre s'élève à 5 % (massiques). Le cobalt et le nickel y sont beaucoup moins abondants : $2{,}3 \cdot 10^{-3}$ % (massiques) pour Co et $8 \cdot 10^{-3}$ % (massiques) pour Ni.

Les plus importants minéraux ferrifères sont la *magnétite* (*ferroferrite*) Fe_2O_3, la *limonite* $Fe_2O_3 \cdot nH_2O$, la *sidérite* (*fer spathique*) $FeCO_3$. On rencontre également, dans la nature, des combinaisons du fer avec l'arsenic et le soufre : la *pyrite* FeS_2, l'arsénopyrite FeAsS.

Les principaux minéraux de cobalt et de nickel sont la *cobaltine* CoAsS, la *nickéline* NiAs, la *gersdorffite* (*disomose*) NiAsS.

Les plus grands gisements soviétiques de fer se trouvent dans l'Oural, à Krivoï-Rog, dans la péninsule de Kertch, dans la région de l'anomalie magnétique de Koursk, en Sibérie occidentale et orientale et à l'Extrême-Orient soviétique.

Le fer pur est préparé par électrolyse des solutions de $FeSO_4$ ou de $FeCl_3$, ainsi que par réduction des oxydes de fer dans un courant d'hydrogène à température élevée :

$$Fe_2O_3 + 3H_2 = 2Fe + 3H_2O$$

Le cobalt et le nickel libres s'obtiennent en réduisant leurs oxydes par le carbone, l'hydrogène ou l'aluminium et aussi par électrolyse de leurs sels.

L'extraction industrielle du fer à partir de ses minerais se fait en les réduisant par le coke à haute température. On obtient ainsi de la fonte qui contient 93 à 95 % (massiques) de Fe, 2 à 4 % (massiques) de C et des impuretés constituées par silicium, manganèse, soufre et phosphore. Au fond, la fonte est un alliage du fer avec les

éléments énumérés. La température de fusion de la fonte (1050 à 1135 °C) est de loin inférieure à celle du fer pur (1539 °C). L'élaboration de la fonte est pratiquée dans les fours verticaux spéciaux, appelés *hauts fourneaux*, d'un diamètre de 6-8 m et d'une hauteur de

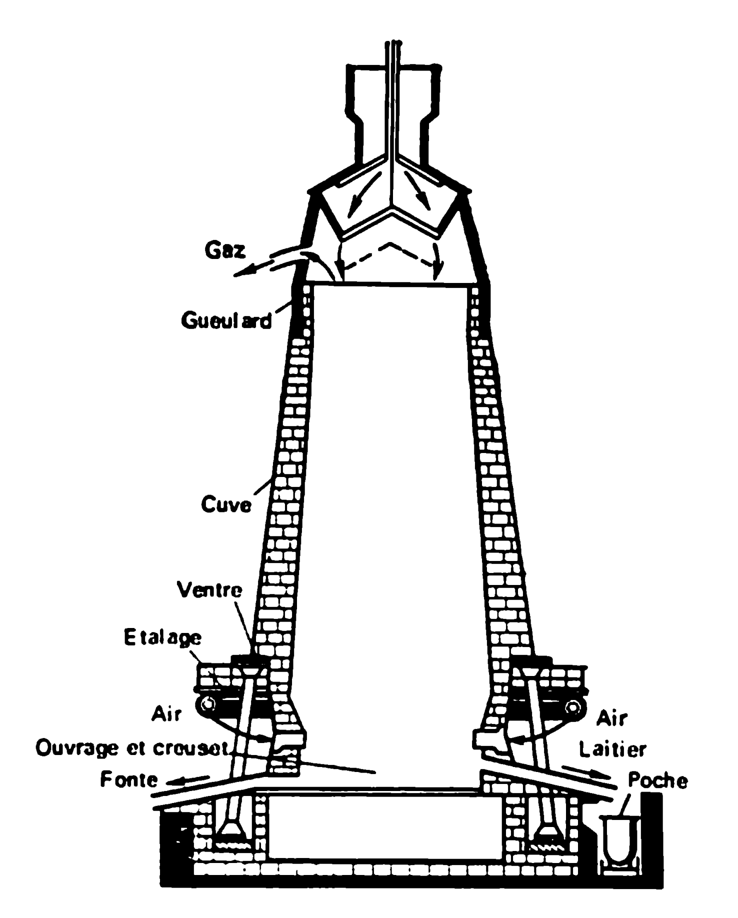


Fig. 77. Schéma d'un haut fourneau

25-31 m ou plus (fig. 77). L'enveloppe extérieure des hauts fourneaux est faite en acier et le revêtement intérieur en briques réfractaires.

On y charge par le haut d'abord du coke, ensuite plusieurs couches de minerai mélangé de coke et de fondant ($CaCO_3$ ou SiO_2) et, finalement, du coke seul. L'ouvrage reçoit de l'oxygène ou de l'air chaud sous pression. Les processus chimiques qui se déroulent dans le haut fourneau sont diverses. Dans la partie inférieure (creuset et ouvrage) où la concentration en oxygène est élevée, il y a formation de CO_2. En passant à travers les couches de coke incandescent, l'oxyde de carbone (IV) se réduit en oxyde de carbone (II):

$$CO_2 + C = 2CO$$

Au fur et à mesure que le minerai de fer (Fe_2O_3 par exemple) descend du haut vers le bas du fourneau, les oxydes de fer sont pro-

gressivement réduits en fer métallique:

$$3Fe_2O_3 + CO = 2Fe_3O_4 + CO_2$$
$$Fe_3O_4 + CO = 3FeO + CO_2$$
$$FeO + CO = Fe + CO_2$$

Parallèlement, il y a réduction des oxydes des autres éléments contenus dans le minerai de fer:

$$MnO_2 + 2CO = Mn + 2CO_2$$
$$SiO_2 + 2CO = Si + 2CO_2$$
$$P_2O_5 + 5CO = 2P + 5CO_2$$

Le fer réduit ainsi que le manganèse et le silicium à l'état fondu réagissent partiellement avec CO dans la zone chaude du fourneau à 800-1400 °C, ce qui donne des carbures:

$$3Fe + 2CO = Fe_3C + CO_2$$

Dans la partie supérieure du haut fourneau, on observe la décomposition de quelques composés que le minerai contenait en faibles quantités:

$$2Fe(OH)_3 = Fe_2O_3 + 3H_2O \qquad FeCO_3 = FeO + CO_2$$
$$2Fe_3(PO_4)_2 = 6FeO + 2P_2O_5 \qquad CaCO_3 = CaO + CO_2$$

Le minerai chargé dans le haut fourneau renferme du stérile (SiO_2, $CaCO_3$, $MgCO_3$). Au cours de l'élaboration de la fonte il devient nécessaire de transformer ces impuretés en composés facilement fusibles d'une densité inférieure à celle de la fonte. A cet effet on introduit dans le haut fourneau, en plus du minerai et du coke, des fondants: $CaCO_3$, $MgCO_3$ ou SiO_2. Leur choix est déterminé par la composition de la roche. Les fondants entrent en réaction avec la roche stérile portée à haute température, formant des laitiers à bas point de fusion ($CaSiO_3$ et $MgSiO_3$). Ainsi, si le stérile est principalement constitué par le calcaire ($CaCO_3$) ou la magnésite ($MgCO_3$), c'est SiO_2 qui servira de fondant. Par contre, si le stérile est constitué de SiO_2, le fondant sera $CaCO_3$. La réaction du fondant avec le stérile peut être exprimée par l'équation

$$SiO_2 + CaCO_3 = CaSiO_3 + CO_2$$

Les laitiers ($CaSiO_3$, $MgSiO_3$) s'accumulent à la surface de la fonte en fusion, la protégeant contre l'oxydation par l'air ou l'oxygène introduit dans le fourneau. De temps en temps, on évacue le laitier et la fonte par les trous de coulée. Le soufflage d'oxygène améliore le rendement des hauts fourneaux. Le charbon est parfois remplacé par du gaz naturel.

Suivant les conditions de son refroidissement, la fonte qui sort d'un haut fourneau est *blanche* (*cémentitique*) ou *grise* (*graphitique*). Lorsque le refroidissement est rapide, le carbure de fer (Fe_3C) n'a

pas le temps de se décomposer, fournissant une fonte blanche très dure et cassante. La fonte grise résulte d'un refroidissement lent. Dans ce cas la quasi-totalité du carbure de fer se décompose en libérant du graphite ($Fe_3C = 3Fe + C$). On donne à la fonte blanche le nom de *fonte d'affinage*, car elle est destinée à être affinée pour fournir de l'acier. La fonte grise, moins dure, est utilisée pour fabriquer des pièces moulées: c'est la *fonte de moulage*.

La majeure partie de la fonte élaborée dans les hauts fourneaux est transformée en acier ou soumise à la malléabilisation. La transformation de la fonte en acier suppose l'élimination du soufre, du

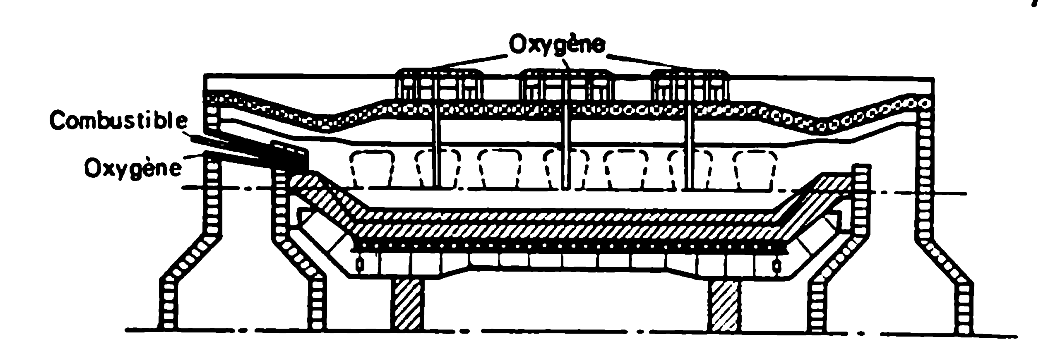


Fig. 78. Schéma d'un four Martin

phosphore, du silicium, du manganèse et la réduction de la teneur en carbone jusqu'à 2 % (massiques) ou moins. L'élimination de l'excès de carbone se fait dans les convertisseurs, les fours Martin ou les fours électriques, les autres impuretés étant absorbées par le revêtement et évacuées sous forme de scorie. Dans le procédé de convertissage, la fonte liquide sortant du haut fourneau est envoyée dans un convertisseur: un grand vase revêtu à l'intérieur d'un matériau réfractaire et qui tourne autour de son axe horizontal. L'insufflation d'air sous pression conditionne la combustion du carbone. On arrête le soufflage à un moment donné pour éviter sa combustion complète.

Selon un autre procédé, les impuretés contenues dans la fonte sont éliminées par l'air ou l'oxygène que l'on fait passer au-dessus de la fonte incandescente dans les fours Martin (fig. 78). L'oxydation est effectuée également en ajoutant à la fonte des oxydes de fer (chutes de fer, minerai de fer). Ce procédé fournit des aciers très divers, car il permet de faire varier la teneur en carbone, silicium et en métaux à allier (manganèse, molybdène, tungstène, etc.).

Un des procédés les plus prometteurs est le *convertissage à l'oxygène*. La fonte est placée dans un convertisseur dont le fond n'a pas de tuyères (fig. 79). L'oxygène est envoyé vers la surface de la fonte liquide. Un tel convertisseur occupe moins de place qu'un four Martin et coûte moins cher, tout en présentant un meilleur rendement.

Cependant, les convertisseurs actuels ne permettent pas d'élaborer un acier d'alliage complexe, alors que le four Martin fournit, pratiquement, tous les types de l'acier.

Les alliages à base de fer continuent de jouer un rôle important dans la technique moderne. Les plans de développement de l'économie nationale de l'U.R.S.S. accordent une grande attention à la production de la fonte et de l'acier. Au cours de la décennie 1971-1980, la production soviétique d'acier a connu un accroissement régulier. Pendant ces dix ans, on a obtenu un gain de 460 millions de tonnes d'acier par rapport à la période 1961-1970.

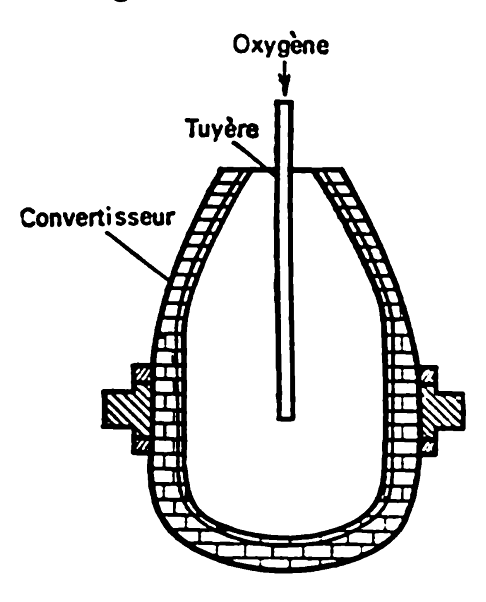


Fig. 79. Convertisseur pour élaboration d'acier

La *fonte grise* (3-3,5 % massiques de C) et la fonte malléable (2-2,7 % massiques de C) sont utilisées dans la construction d'automobiles et de wagons, dans la fabrication de machines-outils et de machines agricoles. Les *fontes alliées* ont des applications importantes.

Ainsi, la fonte au chrome (26-30 % massiques de Cr) est employée dans la fabrication d'appareils chimiques. La fonte au chrome-nickel (0,2-1,5 % massiques de Cr et 0,2-4 % massiques de Ni) est destinée aux moteurs à explosion. La fonte au cuivre (2-2,5 % massiques de Cu) sert à fabriquer vilebrequins, volants, bâtis ; la fonte à l'aluminium (20-24 % massiques d'Al) est utilisée dans l'armature du four.

Un rôle particulier appartient aux *aciers alliés* que l'on classe en trois catégories suivant leur usage.

1° Aciers de construction que l'on utilise pour construire bâtiments, ponts, navires, wagons.

2° Aciers à outil qui servent à fabriquer les outils.

3° Aciers à caractéristiques particulières (inoxydables et antiacides, résistants à la chaleur (mécaniquement ou chimiquement)).

Les *aciers inoxydables* ou *inattaquables* (12 % massiques de Cr, ou plus) sont incorrodables à l'air, résistent aux acides et aux alcalis. L'*acier rapide* (3,8-4,8 % massiques de Cr et 17,5-18,5 % massiques de W) peut être porté à 600-700 °C sans perdre ses propriétés.

Quelques sels de fer présentent aussi un grand intérêt pratique. Le *vitriol vert* $FeSO_4 \cdot 7H_2O$ est employé comme insecticide. On en fabrique également des encres et des couleurs minérales. Le *sulfate ferrique* $Fe_2(SO_4)_3$ est utilisé comme coagulant dans l'épuration des eaux. Le *chlorure de fer* $FeCl_3 \cdot 6H_2O$ sert de catalyseur dans quelques procédés chimiques et aussi de mordant en teinture. Les sels

$K_4[Fe(CN)_6]$ et $K_3[Fe(CN)_6]$ sont applicables à la détection des ions Fe^{3+} et Fe^{2+} en solution dans le cadre de l'analyse chimique.

Le cobalt joue un rôle important dans l'élaboration d'aciers alliés (en particulier, des aciers réfractaires et magnétiques rapides). De nombreux alliages antiacides renferment des quantités considérables de cobalt, tel l'alliage de la composition (% massiques) 75 Co, 13 Si, 7 Cr et 5 Mn, dont la résistance aux acides est supérieure à celle du platine. Le cobalt entre dans la composition de plusieurs catalyseurs. Quelques combinaisons du cobalt servent de base à des peintures et des émaux de couleurs différentes. L'isotope radioactif cobalt 60 est utilisé dans la radiothérapie du cancer (la « bombe au cobalt »).

Le nickel a un rôle à jouer dans l'élaboration d'*aciers spéciaux* dont on fait des pièces d'automobiles, de locomotives, etc. On l'allie à d'autres métaux (cuivre, aluminium, étain, plomb). *L'alliage au nickel-cuivre* sert à fabriquer des pièces de monnaie. Le *nichrome*, alliage constitué par 60% de Ni et 40% de Cr, fournit un fil dont on fait les enroulements des fours électriques et d'autres appareils de chauffage, car cet alliage a une résistance électrique assez importante. Les alliages *constantan* (40 % de Ni et 60 % de Cu) et *nickéline* (31 % de Ni, 56 % de Cu et 13 % de Zn) se caractérisent par des valeurs peu élevées de leur conductivité électrique qui ne varie presque pas en fonction de la température. On en fait donc des rhéostats. Le nickel finement divisé est le catalyseur de nombreux processus chimiques.

En U.R.S.S., la production de nickel a augmentée de 1,3 fois au cours du dixième quinquennat.

Mentionnons aussi le *sulfate de nickel* $NiSO_4 \cdot 7H_2O$ qu'on utilise pour le nickelage des métaux.

PLATINOÏDES

§ **159. Généralités.** Six métaux appartiennent à la famille des platinoïdes: ruthénium, rhodium, palladium, osmium, iridium et platine.

Comme le montre le *Tableau 41*, dans les atomes des platinoïdes le sous-niveau $4d$ (ou $5d$) est en voie de saturation. Ce sont donc des éléments d qui ont les degrés d'oxydation positifs suivants:

Ru	2, 3, 4, 6, 7, 8	Os	2, 3, 4, 6, 8
Rh	2, 3, 4	Ir	3, 4
Pd	2, 4	Pt	2, 4

Tableau 41

Quelques caractéristiques des atomes des platinoïdes

Elément	Numéro atomique	Configuration des deux dernières couches électroniques (état fondamental)	Rayon, nm		Premier potentiel d'ionisation, kJ/mol	Electronégativité relative (selon Pauling)
			atomique	de l'ion M^{2+}		
Ru (ruthénium)	44	$4s^2 4p^6 4d^7 5s^1$	0,1410	0,085	711	2,2
Rh (rhodium)	45	$4s^2 4p^6 4d^8 5s^1$	0,1364	0,085	719	2,2
Pd (palladium)	46	$4s^2 4p^6 4d^{10} s^0$	0,137	0,088	803	2,2
Os (osmium)	76	$5s^2 5p^6 5d^6 6s^2$	0,1266	0,067 (M^{1+})	837	2,2
Ir (iridium)	77	$5s^2 5p^6 5d^7 6s^2$	0,1227	0,066 (M^{1+})	887	2,2
Pt (platine)	78	$5s^2 5p^6 5d^9 6s^1$	0,1221	0,090	866	2,2

§ 160. Propriétés des platinoïdes. A l'état libre, ce sont des métaux blanc argent ou gris, très difficilement fusibles et peu volatils. On peut les répartir en deux groupes en fonction de leurs densités: celles du ruthénium, du rhodium et du palladium sont de l'ordre de 12 000 kg/m³, alors que la densité de l'osmium, de l'iridium et du platine est presque double: près de 22 500 kg/m³. Le palladium et le platine sont faciles à usiner, alors que les autres métaux de la famille sont plus durs et cassants.

La plupart des platinoïdes se caractérisent par leur faculté d'absorber divers gaz et particulièrement l'hydrogène. Chez l'osmium cette propriété est le moins marquée (à l'état compact, il n'absorbe pratiquement pas l'hydrogène). Par contre, le palladium l'absorbe très bien: un volume de Pd peut contenir, à la température ordinaire, plus de 700 volumes d'hydrogène. Dans ce cas, le palladium se gonfle de façon visible, devient cassant et se fissure. La désorption de l'hydrogène est possible par chauffage à 100 °C sous vide. Le platine n'absorbe l'hydrogène qu'à chaud et en moindres quantités. Par contre, l'oxygène se dissout mieux dans le platine que dans le palladium: à 450 °C un volume de platine peut renfermer près de 70 volumes d'oxygène et un volume de palladium seulement 0,07 volume d'oxygène.

Cette aptitude à absorber les différents gaz est une des causes de l'activité catalytique des platinoïdes dans nombreux phénomènes chimiques. Ces métaux se montrent particulièrement stables vis-à-vis de diverses attaques chimiques. Ainsi, à l'état compact, la plupart des platinoïdes (à l'exception du palladium et du platine) sont insolubles non seulement dans les acides, mais aussi dans l'eau ré-

gale. Le platine se dissout dans cette dernière en formant l'*acide chloroplatinique* $H_2[PtCl_6]$:

$$3Pt + 4HNO_3 + 18HCl = 3H_2[PtCl_6] + 4NO + 8H_2O$$

Le palladium est soluble dans l'acide nitrique. Il est possible de rendre les platinoïdes solubles par fusion avec des alcalis en présence d'oxydants (Na_2O_2, KNO_3). Ainsi, la fusion du ruthénium avec l'hydroxyde de potassium en présence de nitrate de potassium donne un mélange de deux sels facilement solubles dans l'eau, le *ruthénate de potassium* K_2RuO_4 et le *perruthénate de potassium* $KRuO_4$:

$$Ru + 3KNO_3 + 2KOH = K_2RuO_4 + 3KNO_2 + H_2O$$

$$2Ru + 7KNO_3 + 2KOH = 2KRuO_4 + 7KNO_2 + H_2O$$

Les platinoïdes ne réagissent, à l'état compact, avec les non-métaux actifs (oxygène, halogènes, soufre) que dans les conditions de températures élevées. Le plus stable à l'oxygène est le platine ; au soufre, le ruthénium ; au chlore l'iridium ; au fluor, le rhodium. L'osmium résiste le moins à l'oxygène : réduit en poudre, il s'oxyde lentement à l'air en OsO_4 dès la température normale. Tous les platinoïdes forment les oxydes MO_2. On connaît aussi leurs oxydes M_2O (Rh), MO (Os, Rh, Pd et Pt), M_2O_3 (Rh, Ir et Pt) et MO_4 (Ru et Os). Tous ces métaux (le rhodium excepté) forment avec le soufre les disulfures MS_2 ; le rhodium donne le composé Rh_2S_3.

Combinés aux halogènes, les platinoïdes ont des degrés d'oxydation différents : IrCl, $PtCl_2$, $PdCl_2$, $RuCl_3$, RuF_5, $OsCl_4$, OsF_8, $IrCl_4$, IrF_6, $PtCl_4$ et PtF_6.

Les ions de ces métaux sont très aptes à la complexation. Les complexes caractéristiques de Pd (II) et de Pt (II) ont la coordinence 4 : $K_2[PdCl_4]$, $[Pt(NH_3)_4]Cl_2$. Mais la plupart des complexes des platinoïdes sont hexacoordinés. Les exemples ci-après illustrent la formation de quelques complexes de ce type.

L'*hydroxyde de platine* (IV) $Pt(OH)_4$, d'un brun rougeâtre, est soluble dans les acides et les solutions alcalines :

$$Pt(OH)_4 + 6HCl = H_2[PtCl_6] + 4H_2O$$

$$Pt(OH)_4 + 2NaOH = Na_2[Pt(OH)_6]$$

Le *cyanure d'osmium* (II) $Os(CN)_2$, difficilement soluble dans l'eau, se dissout en présence d'un excès de cyanure de potassium :

$$Os(CN)_2 + 4KCN = K_4[Os(CN)_6]$$

Le *chlorure de platine* (IV) $PtCl_4$ réagit avec le chlorure de potassium :

$$PtCl_4 + 2KCl = K_2[PtCl_6]$$

§ 161. Platinoïdes dans la nature. Préparation et applications. Grâce à leur inertie chimique, les platinoïdes se rencontrent de préférence à l'état libre. On trouve parfois leurs combinaisons dans la composition des minerais sulfités de cuivre-nickel. On connaît les minéraux *coopérite* PtS, *sperrylite* $PtAs_2$ et autres. Les minéraux de platinoïdes se trouvent le plus souvent sous forme d'impuretés dans les alluvions aurifères. Les teneurs en platinoïdes de l'écorce terrestre sont les suivantes (% massiques): Ru $9 \cdot 10^{-7}$, Rh $2 \cdot 10^{-8}$, Pd $2 \cdot 10^{-7}$, Os $5 \cdot 10^{-7}$, Ir $9 \cdot 10^{-9}$, Pt $5 \cdot 10^{-8}$. Dans les minerais, ainsi que dans les placers platinifères, les platinoïdes accompagnent le platine. Dans les placers, on ne trouve normalement que quelques dixièmes du gramme de platinoïdes par tonne de roche.

En U.R.S.S., des gisements de platine et de ses compagnons sont situés dans l'Oural, dans l'Altaï et au Kazakhstan. Des minerais et des placers platinifères existent également au Canada, en Amérique du Sud et en Afrique.

Les *placers* (*gisements alluvionnaires*) sont une des sources principales de production de platinoïdes. La première opération consiste à laver les alluvions pour séparer le minéral du sable, de l'argile, etc. Le concentré obtenu est traité à l'acide. Cela donne les sels correspondants de Fe, Cu, Ni et d'autres métaux, alors que les platinoïdes forment des acides complexes du type $H_2[MCl_6]$. Pour séparer ensuite les différents platinoïdes, on fait appel à une technique assez compliquée (utilisant certaines propriétés des complexes) que nous ne décrivons pas ici.

Les hauts points de fusion, la stabilité chimique, l'aptitude à absorber divers gaz prédéterminent les domaines d'application des platinoïdes.

Le platine sert à fabriquer des vases de laboratoire (creusets, capsules), des couples thermoélectriques (appareils destinés à mesurer des températures élevées), des électrodes. Le *platine rhodié* s'emploie pour en faire les toiles utilisées en qualité de catalyseurs lors de l'oxydation de l'ammoniac en oxyde nitrique dans le procédé de fabrication d'acide nitrique. Le *platine iridié* est employé pour fabriquer des contacts électriques.

Le rhodium et le palladium, de pouvoir réfléchissant élevé, sont utilisés en revêtement de réflecteurs. A la différence de l'argent, un tel revêtement ne se ternit pas. Les *alliages iridium-osmium*, très durs, servent à fabriquer des pièces de friction pour compas, mouvements d'horlogerie, thermocouples. Le platine et surtout le palladium, vu leur pouvoir adsorbant élevé, accélèrent divers processus chimiques: cela concerne en premier lieu les réactions où intervient l'hydrogène gazeux.

CHAPITRE XIV

GAZ RARES

§ 162. Généralités. La famille des gaz rares (ou gaz nobles) comprend l'hélium, le néon, l'argon, le krypton, le xénon et le radon. Leurs propriétés les distinguent nettement de tous les autres éléments. Dans la classification périodique des éléments chimiques, on les a placés entre les métaux et les non-métaux types.

Le premier gaz rare découvert fut l'hélium. Le Français Janssen et l'Anglais Lockyer le découvrirent simultanément en 1868, une année avant l'établissement par Mendéléev de la classification périodique des éléments chimiques. Ils trouvèrent dans le spectre solaire une raie caractéristique qui ne correspondait à aucun élément connu sur la Terre : un élément chimique inconnu existait donc sur le Soleil. Son nom est dérivé du mot grec *hêlios*, soleil. On n'a pu le trouver dans les roches terrestres que bien plus tard.

Longtemps avant la découverte de l'hélium, en 1785, le physicien et chimiste anglais Cavendish faisait réagir entre eux les différents constituants de l'air qu'il soumettait à une décharge électrique. Il obtint ainsi la réaction suivante :

$$N_2 + 2O_2 = 2NO_2$$

Cavendish absorbait l'oxyde d'azote (IV) ainsi préparé à l'aide d'une solution aqueuse d'hydroxyde de sodium. Après avoir ajouté un excès d'oxygène, effectué un passage prolongé de la décharge électrique et fixé l'oxygène n'ayant pas réagi avec du cuivre incandescent, le savant constata qu'il lui restait un faible volume (près de 1 % volumiques) d'un gaz quelconque. Ainsi, Cavendish fut sur le point de découvrir un nouvel élément, l'argon. Mais à l'époque, ce fait demeura inconnu.

La vraie découverte de l'argon date de 1894. Ses auteurs furent les Anglais, le physicien Rayleigh et le chimiste Ramsay. C'était une époque où la classification périodique semblait être complète : il ne restait que quelques cases vides.

Sa masse atomique plaçait l'argon à côté du chlore, du potassium et du calcium. Mais à cet endroit, toutes les cases de la classifica-

tion périodique étaient solidement occupées par des éléments chimiques connus. Après la découverte de l'hélium sur la Terre, Ramsay en vint à la conclusion qu'il existait tout un groupe d'éléments chimiques dont la place dans la classification périodique se situait entre les métaux alcalins et les halogènes. En faisant appel à la loi périodique et à la méthode de Mendéléev, on détermina le nombre de gaz rares inconnus et leurs propriétés (particulièrement les masses atomiques). Cela orienta la recherche des gaz nobles. Rien qu'en quatre années suivantes, cinq nouveaux éléments étaient découverts. La plupart des gaz rares ont été isolés de l'air.

Le 16 mars 1900, à Londres, à l'issue d'une rencontre entre Mendéléev et Ramsay, on annonce officiellement la décision d'inclure un nouveau groupe d'éléments chimiques dans la classification périodique.

Pendant longtemps, on n'a pu déterminer les conditions dans lesquelles les gaz rares pourraient participer à une interaction chimique. Ils ne formaient pas de combinaisons chimiques vraies. Autrement dit, leur valence était nulle, d'où le numéro 0 attribué à ce nouveau groupe d'éléments.

Autrefois, on appelait les éléments de ce groupe *gaz inertes*. Mais en 1962, il a été établi que ces éléments pouvaient entrer en réactions chimiques avec une valence allant jusqu'à 8. Après ces découvertes, les gaz rares sont baptisés non plus inertes, mais *nobles*. Ils entrent aujourd'hui dans le groupe VIII de la classification périodique en tant que sous-groupe principal.

La faible réactivité des gaz rares s'explique par la rigidité de la configuration de leur couche externe à 8 électrons (*Tableau 42*), l'hélium possédant une configuration à 2 électrons, également très stable. La polarisabilité des atomes croît avec le nombre de couches électroniques. Elle devrait donc augmenter de l'hélium au radon. La réacti-

Tableau 42

Quelques caractéristiques des atomes des gaz rares

Elément	Numéro atomique	Configuration de la couche électronique externe (état fondamental)	Rayon atomique, nm	Potentiel d'ionisation, kJ/mol
He	2	$1s^2$	0,122	2372
Ne	10	$2s^22p^6$	0,160	2081
Ar	18	$3s^23p^6$	0,192	1521
Kr	36	$4s^24p^6$	0,198	1350
Xe	54	$5s^25p^6$	0,218	1171
Rn	86	$6s^26p^6$		1037

vité des gaz rares doit présenter la même variation. En effet, comme il découle du *Tableau 42*, le potentiel d'ionisation des atomes des gaz rares décroît régulièrement du haut vers le bas du groupe. Le potentiel d'ionisation du xénon est proche de celui de l'oxygène, alors que le potentiel d'ionisation du radon est sensiblement inférieur au potentiel de l'oxygène. Le radon, très radioactif, n'est accessible à l'étude qu'en très faibles quantités. C'est le xénon qui est le plus réactif après le radon. La chimie des gaz rares est donc, aujourd'hui, principalement celle du xénon.

§ 163. **Propriétés des gaz rares.** La petite polarisabilité des atomes des gaz rares détermine leur faible interaction entre eux, ainsi qu'avec les autres molécules et atomes. La liquéfaction ou la solidification des gaz rares exigent donc des températures extrêmement basses (*Tableau 43*). La même raison explique leur mauvaise solubilité

Tableau 43

Propriétés physiques des gaz rares

Gaz	Température, °C		Concentration dans l'air, % volumiques	Solubilité dans l'eau à 0 °C, ml par 1000 g de H_2O
	d'ébullition	de fusion		
Hélium	−269	−272 (sous 2,53 MPa)	0,00053	10
Néon	−246	−249	0,0018	
Argon	−186	−189	0,933	60
Krypton	−153	−157	0,00011	
Xénon	−108	−112	0,000009	500

dans les différents solvants. La solubilité de l'hélium dans l'eau est deux fois plus basse que celle de l'hydrogène.

La réaction du xénon avec le fluor qui est le non-métal le plus actif, dans le rapport volumique approximatif de 1 à 2, à chaud ou sous l'action d'une décharge électrique, conduit à la formation de XeF_2. Les cristaux blancs du difluorure de xénon sont complètement hydrolysés par l'action de l'eau:

$$2XeF_2 + 2H_2O = 2Xe + O_2 + 4HF$$

L'hydrogène et le mercure déplacent quantitativement le xénon de son difluorure:

$$XeF_2 + H_2 = Xe + 2HF \qquad XeF_2 + 2Hg = Xe + Hg_2F_2$$

La réaction du xénon sur le fluor, lorsque ce dernier présente un faible excès, donne XeF_4 et XeF_6. Sous une haute pression et en

présence d'un grand excès de fluor, on obtient même l'octafluorure de xénon XeF_8.

XeF_4 et XeF_6 réagissent sur l'eau suivant plusieurs voies. D'une part, il y a oxydation de l'eau:

$$XeF_4 + 2H_2O = Xe + O_2 + 4HF$$

d'autre part, il y a disproportionation des composés du xénon:

$$3XeF_4 + 8H_2O = Xe + 2H_2XeO_4 + 12HF$$

La disproportionation de XeF_6 dans l'eau se présente comme suit:

$$4XeF_6 + 18H_2O = Xe + 3H_4XeO_6 + 24HF$$

On connaît des sels du type $BaXeO_4$ (*xénate de baryum*) et Na_4XeO_6 (*perxénate de sodium*) qui correspondent aux acides H_2XeO_4 (*acide xénique*) et H_4XeO_6 (acide *perxénique*).

Il existe des combinaisons mixtes du xénon qui renferment à la fois de l'oxygène et du fluor. Ainsi, au cours de l'interaction de XeF_6 avec le dioxyde de silicium on voit se succéder les réactions suivantes:

$$2XeF_6 + SiO_2 = 2XeOF_4 + SiF_4$$

$$2XeOF_4 + SiO_2 = 2XeO_2F_2 + SiF_4$$

$$2XeO_2F_2 + SiO_2 = 2XeO_3 + SiF_4$$

L'*oxyde de xénon* (VI) XeO_3 a la forme de cristaux blancs. Cet anhydride de l'acide xénique H_2XeO_4 est une substance explosive.

Les chimistes ne disposent que de quantités tout à fait insignifiantes de radon, mais ils ont quand même su établir qu'il réagissait également sur le fluor en donnant des fluorures non volatils.

Pour le krypton, on a pu isoler et étudier le *difluorure* KrF_2 et le *tétrafluorure* KrF_4 qui ont les propriétés proches de celles des combinaisons du xénon.

§ 164. Préparation et applications des gaz rares. Malgré leur faible concentration dans l'air, ce dernier constitue pratiquement l'unique source des gaz nobles. Leur extraction en quantités importantes a été devenue possible, parce que d'immenses quantités d'air sont consommées pour obtenir de l'azote et de l'oxygène. La séparation industrielle de l'azote et de l'oxygène se fait en liquéfiant et puis en distillant l'air liquide. Lors de la distillation l'hélium, le néon et l'argon s'associent à l'azote, le krypton et le xénon à l'oxygène. Le krypton et le xénon sont isolés de l'oxygène liquide par distillation réitérée. L'argon et le néon sont obtenus en tant que produits secondaires au cours de la fabrication d'ammoniac: après que la majeure partie de l'azote a réagi avec l'hydrogène.

A l'échelle industrielle, l'hélium est tiré des gaz naturels.

En U.R.S.S., il y a des gisements d'hydrocarbures gazeux (région de la Volga, République autonome des Komis) où les teneurs en hélium atteignent 1,5-8 % (volumiques) et parfois même 16 %.

On emploie largement les gaz rares pour fabriquer des tubes et des lampes à décharge. Le néon donne une lumière rouge; l'hélium, rose ou verte (suivant la pression dans le tube). L'argon, le krypton et le xénon fournissent toutes les nuances du bleu. C'est l'inertie des gaz rares qui intéresse principalement la technique.

La technique de l'espace emploie beaucoup d'hélium pour évacuer l'oxygène liquide et l'hydrogène dans les fusées. Un autre rôle important de l'hélium est celui d'agent de transfert de chaleur dans les centrales nucléaires: il n'a pratiquement aucune réactivité chimique ou nucléaire, tout en se caractérisant par une bonne conductivité thermique, une faible viscosité et une basse densité. On en consomme beaucoup pour créer une atmosphère inerte lors du soudage à l'arc: il protège la soudure contre le contact avec l'air. C'est le meilleur gaz, efficace et ininflammable, pour le gonflement des dirigeables et des sondes du service météorologique. Etant le liquide le plus froid qui existe, l'hélium est très employé dans la technique moderne et dans la recherche scientifique pour refroidir des corps jusqu'à des températures extrêmement basses.

Un *mélange hélium-oxygène* (*air artificiel*) est utilisé par les scaphandriers. La viscosité et la masse moléculaire peu élevées de l'hélium facilitent la respiration et permettent d'améliorer sensiblement la productivité du travail. L'hélium est beaucoup moins soluble dans le sang que l'azote. En l'employant, on évite les accidents de décompression: troubles qui surviennent quand le retour à la pression atmosphérique se fait trop vite. Cela permet aux scaphandriers de remonter plus vite à la surface et, donc, de travailler plus longtemps sous l'eau.

Le rayonnement d'un rouge vif qu'émet le néon n'est que très faiblement absorbé et dispersé par le brouillard: on équipe donc de luminaires au néon phares, pointes des gratte-ciel, cheminées d'usine, ils servent à indiquer les limites des aéroports. Une caractéristique remarquable de la lumière émise par le néon est sa faible inertie: toute variation de l'intensité du courant d'alimentation se répercute immédiatement sur l'intensité lumineuse. Cette particularité des lampes au néon explique leur présence dans des appareils très divers: des standards téléphoniques aux ordinateurs.

Le remplacement de l'azote par l'argon (ou un autre gaz rare) dans les lampes à incandescence les a rendues plus petites et plus durables. L'argon, le moins cher des gaz rares, est employé, ainsi que l'hélium, dans le soudage à l'arc électrique. On commence à l'appliquer pour créer une atmosphère spéciale dans les ateliers où l'on a à manipuler certaines substances extrêmement réactives.

CHAPITRE XV

PROTECTION DE L'ENVIRONNEMENT ET RÉCUPÉRATION DES SOUS-PRODUITS DE L'INDUSTRIE CHIMIQUE

§ 165. Pollution du milieu environnant par les résidus industriels. Les années 1950 ont vu se manifester, avec toujours plus de force, les conséquences du développement accéléré de la production industrielle, de celle de l'énergie et des transports. Les déchets de fabrication, les rejets des installations énergétiques et des transports entraînent une pollution considérable de l'environnement. La pollution de l'atmosphère et des eaux provoque des changements du microclimat, l'acidification des sols, l'intoxication des animaux et des végétaux, des effets nuisibles à la santé humaine.

La tâche de conserver l'environnement incombe à l'humanité entière. Chaque pays résout ce problème en conformité avec son régime politique et le niveau de développement de son économie. Mais un seul pays ne peut en venir à bout, car la circulation de l'eau et de l'air ignore les frontières. Voilà pourquoi plusieurs pays du monde réunissent leurs efforts en matière de la protection de l'environnement en concluant des traités bi ou multilatéraux.

Les entreprises chimiques constituent une source importante de pollution. Mais à l'échelle planétaire, le plus grand danger provient de la sidérurgie et de la métallurgie des métaux non ferreux, des centrales thermiques et du transport automobile. Le calcul montre que l'élaboration de 1000 t d'acier « enrichit » l'atmosphère en 40 t de poussières, 30 t de SO_2 (grillage des minerais sulfurés) et 50 t de CO (réduction des métaux par le carbone).

Le charbon, le fuel et le gaz naturel utilisés dans les centrales thermiques pour produire l'énergie électrique renferment, dans la plupart des cas, une proportion importante de soufre. SO_2 dégagé au cours de leur combustion est rejeté dans l'atmosphère. Ainsi, la production d'un million de kilowattheures d'électricité par une centrale thermique utilisant le charbon s'accompagne du rejet dans l'atmosphère de 10 tonnes de cendres, 15 tonnes de SO_2 et 3 tonnes d'oxydes d'azote.

Comme on l'a signalé au IIe Congrès international de la lutte contre les pollutions atmosphériques, en 1964 on avait rejeté dans l'at-

mosphère près de 146 millions de tonnes de SO_2, alors que la production mondiale de H_2SO_4 n'avait atteint, pendant la même période, que quelque 70 millions de tonnes, n'utilisant que 45,7 millions de tonnes de SO_2. Ainsi, la quantité rejetée avait été 3,2 fois celle dont on avait eu besoin pour produire l'acide sulfurique.

Comme les usines métallurgiques et les usines thermoélectriques sont situées à proximité des villes, l'air des villes renferme beaucoup plus d'oxydes de soufre et d'azote que l'air de la campagne. Ces oxydes donnent des acides qui favorisent la destruction des charpentes métalliques et des toitures. Cette destruction est 5-6 fois plus rapide en ville que dans un village éloigné des centres urbains. La concentration élevée en oxydes est nuisible aux règnes végétal et animal.

Les poussières industrielles ne sont pas moins dangereuses. En règle générale, ces rejets sont abondants et contiennent beaucoup de composés chimiques nocifs.

La pollution de l'air des villes par les gaz d'échappement des voitures qui se font de plus en plus nombreuses, est un autre problème préoccupant. Une automobile dégage par jour près d'un kilogramme de gaz renfermant des oxydes de carbone, de soufre et d'azote, divers hydrocarbures et des combinaisons du plomb.

En se développant, l'industrie, la production d'énergie, le transport consomment toujours plus d'oxygène. Selon des calculs, vers le milieu du prochain siècle la consommation industrielle d'oxygène égalera à peu près la quantité d'oxygène que la végétation de notre planète produit par photosynthèse. C'est une limite dangereuse, car au-delà on peut s'attendre à une diminution du taux de l'oxygène dans l'atmosphère.

Les roches stériles qu'on extrait du sous-sol avec les minerais, les scories qui résultent de la combustion des différents combustibles, les résidus de calcination qui se forment au cours de l'élaboration de métaux, occupent d'immenses superficies aux dépens des champs et des forêts.

L'industrie chimique et pétrochimique, la métallurgie et l'industrie de pâtes et papiers comportent un bon nombre de procédés de fabrication liés à l'utilisation de l'eau. Les eaux usées se retrouvent dans les rivières et les lacs. Malgré le traitement des eaux résiduaires, l'océan mondial reçoit chaque année 320 millions de tonnes de fer, 6,5 millions de tonnes de phosphore, 2,3 millions de tonnes de plomb, 1,6 million de tonnes de manganèse, beaucoup d'acides, d'agents toxiques et d'autres substances nocives. Les eaux usées industrielles ont déjà tué tout ce qui vit dans les Grands Lacs américains. L'eau du fleuve Mississippi est tellement sale que même dans l'eau de robinet de La Nouvelle-Orléans, ville située sur le Mississippi, l'analyse révèle la présence de 31 composés chimiques. Le Rhin emporte annuellement vers la mer 960 t de mercure et 1080 t d'ar-

senic. En 1960, le volume global des eaux usées industrielles atteignait déjà, dans le monde entier, 700 milliards de mètres cubes.

Dans le cadre de l'industrie chimique, les productions les plus polluantes sont celles d'acides, d'alcalis et d'engrais chimiques. Bien que les entreprises chimiques rejettent dans l'atmosphère et les eaux beaucoup moins de substances nocives que la métallurgie, la toxicité de ces substances est très haute.

Les concentrations maximales admissibles sont établies pour une centaine de substances rejetées dans l'atmosphère par les usines chimiques. Il est certain que ces concentrations seront de plus en plus réduites avec le développement de l'industrie.

On considère qu'une mauvaise utilisation des ressources naturelles, le stockage des déchets de fabrication, les procédés peu avantageux d'extraction de minéraux et les travaux de construction de grande envergure ont déjà coûté à notre planète un demi-milliard d'hectares de terre arable, deux tiers des forêts, plus de 250 espèces d'animaux et d'oiseaux. Plusieurs centaines d'espèces animales figurent dans le *Livre rouge*, car elles sont sur le point de disparaître. Tout cela explique la nécessité de mesures urgentes pour protéger la Nature.

Le Comité Central du Parti Communiste de l'Union Soviétique et le Conseil des Ministres de l'U.R.S.S. accordent une grande attention aux problèmes de la protection de l'environnement et à l'utilisation rationnelle des ressources naturelles. Chaque République fédérée de notre pays possède des lois portant sur la protection de la nature. La loi *Sur la protection de la nature de la République Socialiste Fédérative Soviétique de Russie*, promulguée en 1960, interdit la mise en exploitation des entreprises, ateliers et installations sans avoir prévu le traitement de leurs eaux usées.

La loi fédérale *Sur la protection de l'air atmosphérique*, entrée en vigueur depuis le 1ᵉʳ janvier 1981, contient toute une série de normes destinées à renforcer la protection de l'air atmosphérique contre les pollutions et autres effets nocifs. La loi préconise une réglementation relative aux rejets maxima admissibles de substances polluant l'atmosphère.

Notre pays participe à plusieurs traités prévoyant la protection de l'atmosphère. Ainsi, fin 1979, la Conférence européenne sur les problèmes de l'environnement, réunie à l'initiative de l'U.R.S.S., a adopté une Convention sur les pollutions transfrontalières de l'air à grandes distances. La nouvelle loi constitue une bonne garantie du respect par l'Union Soviétique des engagements qui découlent des traités qu'elle a signés.

Le XXVIe Congrès du PCUS a décidé d'augmenter d'une fois et demie les fonds affectés aux mesures assurant la protection de l'environnement, la bonne utilisation et la restitution des ressources

naturelles. Il est prévu que notre pays prendra une part active à la résolution des problèmes internationaux relatifs à la protection de l'environnement.

§ 166. Protection de l'environnement. Dans le cadre de l'industrie chimique, la protection de l'environnement est assurée suivant deux voies.

1° Afin de réduire ou d'éviter les rejets de substances nocives dans le milieu ambiant par les entreprises en marche, on y installe des ouvrages d'épuration destinés à détoxiquer les substances nocives avant de rejeter les déchets de fabrication dans le milieu environnant, à capter les composés de valeur qu'on réutilisera pour la production.

2° Les procédés de fabrication en cours d'étude sont conçus de façon à prévoir une extraction plus complète des composants précieux de la matière première et des produits secondaires qui se forment au cours de la fabrication.

On commence à créer une technologie « à cycle fermé » qui ne rejette rien dans le milieu environnant. Mais aujourd'hui, les procédés sans déchets sont encore bien peu nombreux. La majorité écrasante des productions chimiques laissent des déchets solides, liquides et gazeux. Les déchets solides sont stockés aux endroits assignés à cet effet. Parfois, ils renferment encore des composants précieux en quantités non négligeables. Il est tout à fait possible qu'une fois les sources naturelles riches épuisées, les déchets solides intéresseront encore la production.

La composition des déchets liquides et gazeux (gaz de rebut) dépend de la nature de la production et des procédés utilisés. Ces déchets renferment des résidus de matières premières, réactifs, produits principaux et secondaires. Leur épuration est donc spécifique pour chaque fabrication donnée, se caractérisant par une grande diversité de techniques et de moyens.

Epuration des rejets industriels gazéiformes. Ces rejets se présentent sous forme de fumées ou de brouillards. La *fumée* est un système composé d'un mélange de gaz et de particules solides en suspension dans ce mélange. Le *brouillard* est constitué d'un mélange de gaz et de gouttes de liquide qui y sont suspendues.

Ces rejets gazéiformes peuvent contenir des substances anodines, telles que O_2, N_2, CO_2, H_2O (ce sont, au fond, des composants de l'air), mais aussi des substances toxiques: NO, NO_2, CO, SO_2, Cl_2, HCl.

L'épuration de ces rejets se fait par voie sèche ou humide. Dans l'*épuration à sec*, les particules solides sont éliminées à l'aide de filtres de différentes conceptions ou d'appareils spéciaux appelés cyclones. L'élimination sèche des gaz nocifs est réalisée au moyen d'*adsorbants* appropriés (charbons actifs, autres substances synthétiques ou naturelles). L'agent utilisé adsorbe de façon sélective certains

constituants du mélange gazeux. Par la suite, il est possible de désorber le gaz capté. C'est ainsi que l'on capte et concentre des substances toxiques (oxydes d'azote, dioxyde de soufre, acide cyanhydrique) et qu'on régénère l'adsorbant.

L'*épuration par voie humide* utilise les solubilités différentes des constituants du mélange gazeux dans divers liquides. Les liquides employés sont eau, solutions alcalines, lait de chaux, suspension d'oxydes de manganèse, etc. Comme le processus se déroule dans la totalité du volume du liquide, on l'appelle *absorption*.

La désorption des gaz et la régénération de l'absorbant sont effectuées, le plus souvent, par chauffage du solvant.

Le mélange gazeux débarrassé des particules solides et liquides peut être soumis à une épuration chimique: neutralisation (acides ou bases), oxydation (oxydes d'azote ou dioxyde de soufre), réduction (oxydes d'azote et de chlore). Souvent ces procédés sont suivis d'adsorption ou d'absorption des produits de la réaction. Les processus d'oxydation et de réduction utilisés dans l'épuration se déroulent souvent en présence de catalyseurs. L'emploi des catalyseurs permet d'accélérer les réactions chimiques, ce qui améliore le rendement des installations d'épuration.

Traitement des eaux usées industrielles. Ces eaux sont dangereuses pour deux raisons: premièrement, elles peuvent contenir des impuretés toxiques; deuxièmement, les matières organiques rejetées sont oxydées par l'oxygène dissous dans l'eau, ce qui en prive les plantes aquatiques et les poissons.

On lutte contre la pollution des fleuves en réduisant les volumes des eaux rejetées et en assurant leur épuration poussée. Cette dernière est réalisée à l'aide de procédés mécaniques, par adsorption, thermiques, chimiques et biochimiques.

L'*épuration mécanique* comprend souvent la décantation et le filtrage. L'*épuration par adsorption* suppose l'emploi de sorbants appropriés à surface développée. Ainsi, les ions métalliques sont extraits à l'aide de résines organiques spéciales (échangeurs de cations). Les *méthodes thermiques* exigent l'évaporation préalable de l'eau pour obtenir le résidu solide. Ce dernier forme par calcination des substances gazeuses et solides non toxiques. Les cendres qui en résultent fournissent des matières précieuses. Les *procédés chimiques* sont basés sur des réactions très diverses, dont celles de neutralisation, d'oxydation et de réduction sont les plus fréquentes. L'*épuration biochimique* consiste à décomposer les composés organiques par l'action de microorganismes. Normalement, les microorganismes contribuent à oxyder les substances organiques des eaux résiduaires, d'où la nécessité d'aérer une telle solution.

§ 167. Récupération des déchets et des sous-produits de l'industrie chimique. Suite à la croissance constante de la population de notre

planète, ses ressources biologiques et minérales s'épuisent rapidement. Le problème de l'utilisation rationnelle de tous les composants des matières premières naturelles et de la récupération des sous-produits se pose donc d'une façon de plus en plus aiguë.

Le traitement combiné du minerai mélangé (apatites + néphélines) des Khibines (U.R.S.S.) nous servira d'exemple. L'apatite comprend la fluorapatite $Ca_{10}F_2(PO_4)_6$ et la chlorapatite $Ca_{10}Cl_2(PO_4)_6$. Le calcium y est partiellement substitué par le strontium, le manganèse et des éléments des terres rares. La néphéline $Na_2Al_2Si_2O_8$ est un alumosilicate. A côté de ces minéraux principaux, le minerai renferme des alumosilicates de fer et de magnésium, ainsi que des oxydes de fer, de titane et de vanadium. Le minerai est partagé en deux fractions, apatites et néphélines, que l'on traite séparément.

Les apatites fournissent l'acide phosphorique, ses sels, le superphosphate et autres engrais, des fluorures, le plâtre, le ciment et le concentré d'éléments des terres rares. La néphéline est traitée chimiquement dans les alumineries où l'on obtient, en plus de l'aluminium, ciment, carbonate de sodium, gallium, vanadium et autres produits précieux. Le carbonate de sodium issu de ce traitement est trois fois moins cher que celui préparé selon le procédé habituel à l'ammoniac. En même temps, on obtient du sulfate de potassium et de la potasse.

Le développement de l'industrie s'accompagne d'augmentation de la quantité des déchets. La recherche des voies de transformation et d'utilisation des résidus industriels est donc un problème économique de première importance. Ainsi, dans les entre rises métallurgiques on se sert d'un procédé peu cher pour transformer les scories en ciment. La scorie en fusion est mélangée de chaux et de quelques autres produits: une tonne de scorie fournit deux tonnes de Portland.

Les cendres captées au cours de l'épuration des rejets de gaz et des scories des centrales thermiques utilisant le charbon, mélangées d'un peu de silicate de sodium qui sert de liant, sont ainsi transformées en agglomérés de mâchefer.

La scorie Thomas qui se forme lors de la transformation des minerais phosphatés en fonte, renferment 14 à 16 % de P_2O_5, C'est un bon engrais phosphaté qui assure un gain de 40 % dans les cultures de pommes de terre, de betterave sucrière et de maïs. On emploie également en qualité d'engrais catalytiques les résidus de calcination renfermant du cuivre, ainsi que les résidus de fabrication de manganèse, de cobalt, de molybdène de fer et d'autres métaux.

Il est certain qu'une utilisation multiforme des matières premières favorise la protection de l'environnement, étant en même temps une condition importante pour améliorer l'efficacité économique de la production.

CONCLUSION

RÔLE DE LA CHIMIE DANS LA REPRÉSENTATION SCIENTIFIQUE DU MONDE

Comme nous l'avons déjà dit dans l'*Introduction*, le monde qui nous entoure est constitué de corps et de rayonnements. La chimie a pour objet l'étude des corps. On connaît à ce jour 106 éléments chimiques dont la grande majorité ont été trouvés sur la Terre. Un peu plus de 10 éléments ont été obtenus par voie artificielle. Ces éléments préparés artificiellement avaient existé sur notre planète il y a très longtemps. Mais leurs atomes sont instables et se désintègrent relativement vite. Ces éléments ont donc complètement disparu par désintégration radioactive de leurs atomes au cours des milliards d'années que dure l'histoire de la Terre. Il est probable que les savants obtiendront encore quelques éléments artificiels et ils trouveront, peut-être, dans la Nature des éléments inconnus à numéro atomique supérieur à 110.

Tous les corps divers qu'on rencontre sur la Terre sont le résultat de combinaisons variables d'une centaine d'éléments chimiques. Le grand savant russe Mendéléev établit une systématique scientifique et stricte des éléments chimiques. L'importance de la loi périodique est relatée au paragraphe 15 de ce livre. L'étude de la chimie de chacun des éléments ne fait que la confirmer. Tout notre exposé concernant les faits concrets est basé sur la loi périodique.

Ces dernières années une nouvelle branche de la chimie, la *cosmochimie*, connaît un développement rapide. Elle étudie les objets cosmiques: leur structure et leur composition chimique. Les météorites ont, de tout temps, fourni une information matérielle sur l'Espace. Aujourd'hui, les vaisseaux spatiaux et les stations interplanétaires automatiques ont rendu accessibles à l'homme les planètes les plus proches. Les échantillons de sol lunaire ramenés par les stations automatiques soviétiques et les astronautes américains ont subi un examen approfondi dans plusieurs laboratoires du monde. Il s'est avéré que les roches lunaires rappellent par leur composition certaines roches terrestres bien connues. Les stations automatiques ont permis d'obtenir quelques premières informations sur la composition de l'atmosphère de Vénus et de Mars. Les substances qui

composent l'atmosphère de ces deux planètes sont également très bien connues à l'homme. Certainement, l'Espace nous offrira encore bien des renseignements intéressants sur les substances cosmiques. Mais une chose n'éveille aucun doute: elles seront constituées des mêmes éléments que l'homme connaît déjà ou qu'il connaîtra.

La présence, à l'état naturel, de certaines combinaisons d'un élément et l'absence d'autres sont liées à leurs propriétés: solubilité, volatilité, stabilité thermique, susceptibilité à l'oxydation et à la réduction, etc. Ainsi, il ne faut pas s'attendre à trouver dans la Nature des gîtes de sulfure de sodium. Ce corps est facilement soluble dans l'eau et aisément oxydé par l'oxygène de l'air. Par contre, nombre de sulfures métalliques sont peu solubles dans l'eau. A l'état de monobloc, ils ne s'oxydent qu'en surface, d'où l'abondance d'amas de métaux (éléments *d*) sous forme de minerais sulfurés.

La genèse des gisements minéraux s'effectuait par divers processus naturels: fusion et réactions en fusion, dissolution et transformations en solution, cristallisation à partir de l'état fondu ou dissous et ainsi de suite. La répartition des différents corps sur la Terre (leur accumulation dans certaines zones et leur absence dans d'autres) résulte de réactions chimiques concrètes, de lois déterminées régissant le déroulement des phénomènes chimiques, de conséquences découlant de la loi périodique et de la classification périodique de Mendéléev. Si les processus géochimiques qui se déroulent dans les profondeurs de notre planète font surtout intervenir des corps à l'état fondu, ceux de la lithosphère se produisent généralement en solution dans l'eau. On peut dire que l'eau est pour la planète ce qu'est le sang pour un organisme vivant. En conformité avec les lois de la physique et de la chimie, l'eau dissout les corps dans un endroit pour les transporter vers un autre. Elle fournit aux plantes les substances nutritives dissoutes et évacue des organismes vivants les déchets de leur métabolisme.

La science moderne lie intimement les notions de matière et de corps à la théorie atomique. Bien que l'étude de la structure de l'atome relève du domaine de la physique, c'est en chimie que les premières conceptions atomistiques ont fait leur apparition. L'idée de l'existence de l'atome découlait inéluctablement de toute tentative d'explication des simples lois quantitatives (lois stœchiométriques) qui ressortaient des rapports des masses dans les réactions chimiques.

Une étape marquante de l'histoire de la chimie fut la définition qui présentait la molécule *comme la plus petite portion d'une espèce chimique qui possède encore ses propriétés fondamentales.* Les chimistes pouvaient désormais expliquer les phénomènes macroscopiques au niveau des actes chimiques élémentaires. Les phénomènes macroscopiques sont accessibles à l'observation directe. Ainsi, à une étape de l'évolution de la chimie, les phénomènes macroscopiques liés

aux transformations chimiques recevaient une base scientifique. Les processus chimiques liés à la formation de notre planète ou accompagnant divers phénomènes naturels, ainsi que ceux qu'on réalise dans les laboratoires ou les usines, sont régis par les lois de la chimie. C'est grâce à leur universalité que l'homme peut utiliser et parfois contrôler ces processus pour son propre bien et pour une vie meilleure sur notre planète.

La connaissance scientifique du monde a pour fondement théorique la philosophie marxiste-léniniste basée sur le matérialisme dialectique. Ce dernier enseigne que le monde est matériel (formé de matière) et qu'il ne peut exister qu'en mouvement (changement). Ainsi, le mouvement est la propriété fondamentale de la matière. Engels écrivait : « L'objet des sciences naturelles est la matière, les corps en mouvement.» On sait que la chimie fait partie des sciences naturelles. Les faits, les lois et les théories chimiques sont autant de démonstrations scientifiques des thèses du matérialisme dialectique. La loi de la conservation des masses, les lois stœchiométriques, la loi périodique de Mendéléev sont des manifestations particulières des principes de la philosophie marxiste-léniniste qui proclament l'impossibilité de créer et de faire disparaître la matière, l'unité matérielle du monde, l'interdépendance de toutes ses parties.

La chimie en tant que science naturelle crée et entretient le fondement de la doctrine marxiste-léniniste. A son tour, la philosophie marxiste-léniniste permet de mieux comprendre la chimie comme science, les lois de son évolution et les voies de son utilisation la plus efficace.

ANNEXE

DATES DE LA DÉCOUVERTE DES ÉLÉMENTS CHIMIQUES

Elément	Symbole	Numéro atomique	Masse atomique (arrondie)	Année de la découverte
Actinium	Ac	89	[227]	1893
Aluminium	Al	13	27	1825
Américium	Am	95	[243]	1945
Antimoine	Sb	51	122	XVe siècle
Argent	Ag	47	108	Antiquité
Argon	Ar	18	39,9	1894
Arsenic	As	33	75	1260
Astate	At	85	[210]	1940
Azote	N	7	14	1772
Baryum	Ba	56	137	1808
Berkélium	Bk	97	[247]	1949
Béryllium	Be	4	9	1828
Bismuth	Bi	83	209	XVe siècle
Bore	B	5	11	1808
Brome	Br	35	80	1826
Cadmium	Cd	48	112	1817
Calcium	Ca	20	40	1808
Californium	Cf	98	[251]	1950
Carbone	C	6	12	Antiquité
Cérium	Ce	58	140	1825
Césium	Cs	55	133	1861
Chlore	Cl	17	35	1774
Chrome	Cr	24	52	1797
Cobalt	Co	27	59	1733
Crypton (v. Krypton)				
Cuivre	Cu	29	64	Antiquité
Curium	Cm	96	[247]	1945
Dysprosium	Dy	66	162	1886
Einsteinium	Es	99	[254]	1953
Erbium	Er	68	167	1843
Etain	Sn	50	119	Antiquité
Europium	Eu	63	152	1901
Fer	Fe	26	56	Antiquité
Fermium	Fm	100	[257]	1953
Fluor	F	9	19	1886
Francium	Fr	87	[223]	1946
Gadolinium	Gd	64	157	1880
Gallium	Ga	31	70	1875
Germanium	Ge	32	73	1886

Suite

Elément	Symbole	Numéro atomique	Masse atomique (arrondie)	Année de la découverte
Hafnium	Hf	72	178	1923
Hélium	He	2	4	1895
Holmium	Ho	67	165	1866
Hydrogène	H	1	1	1766
Indium	In	49	115	1863
Iode	I	53	127	1811
Iridium	Ir	77	192	1804
Kourtchatovium	Ku	104	[261]	1964
Krypton	Kr	36	84	1898
Lanthane	La	57	139	1839
Lawrencium	Lr	103	[256]	1961
Lithium	Li	3	7	1817
Lutécium	Lu	71	175	1908
Magnésium	Mg	12	24	1830
Manganèse	Mn	25	55	1774
Mendélévium	Md	101	[258]	1955
Mercure	Hg	80	201	Antiquité
Molybdène	Mo	42	96	1781
Néodyme	Nd	60	144	1885
Néon	Ne	10	20	1896
Neptunium	Np	93	237	1940
Nickel	Ni	28	59	1751
Nielsbohrium	Ns	105	[261]	1967
Niobium	Nb	41	93	1801
Nobélium	[No]	102	[259]	1966
Or	Au	79	197	Antiquité
Osmium	Os	76	190	1804
Oxygène	O	8	16	1774
Palladium	Pd	46	106	1803
Phosphore	P	15	31	1674
Platine	Pt	78	195	XVIe siècle
Plomb	Pb	82	207	Antiquité
Plutonium	Pu	94	[244]	1940
Polonium	Po	84	[209]	1898
Potassium	K	19	39	1807
Praséodyme	Pr	59	141	1885
Prométhéum	Pm	61	[145]	1939
Protactinium	Pa	91	231	1918
Radium	Ra	88	226	1898
Radon	Rn	86	[222]	1900
Rhénium	Re	75	186	1925
Rhodium	Rh	45	103	1803
Rubidium	Rb	37	85	1861
Ruthénium	Ru	44	101	1844
Samarium	Sm	62	150	1879
Scandium	Sc	21	45	1879
Sélénium	Se	34	79	1817
Silicium	Si	14	28	1823
Sodium	Na	11	23	1807
Soufre	S	16	32	Antiquité

Suite

Elément	Symbole	Numéro atomique	Masse atomique (arrondie)	Année de la découverte
Strontium	Sr	38	88	1808
Tantale	Ta	73	181	1802
Technétium	Tc	43	99	1937
Tellure	Te	52	128	1782
Terbium	Tb	65	159	1886
Thallium	Tl	81	204	1861
Thorium	Th	90	232	1828
Thulium	Tm	69	169	1879
Titane	Ti	22	48	1789
Tungstène	W	74	184	1783
Uranium	U	92	238	1870
Vanadium	V	23	51	1831
Xénon	Xe	54	131	1898
Ytterbium	Yb	70	173	1878
Yttrium	Y	39	89	1828
Zinc	Zn	30	65	XVe siècle
Zirconium	Zr	40	91	1825

QUELQUES PROBLÈMES TYPES

Problème 1. On a utilisé 25,28 g de permanganate de potassium $KMnO_4$ pour oxyder du sulfate de fer (II) $FeSO_4$ en milieu d'acide sulfurique. Déterminer la quantité du vitriol vert $FeSO_4 \cdot 7H_2O$ dissous.

Réponse. Ecrivons le schéma de la réaction en tenant compte du fait que $KMnO_4$ est oxydant et que $FeSO_4$ est réducteur:

$$FeSO_4 + KMnO_4 \xrightarrow{H_2SO_4} Fe_2(SO_4)_3 + MnSO_4 + K_2SO_4 + H_2O$$

Pour trouver les coefficients affectant le réducteur et l'oxydant, on applique la méthode de demi-réactions en écrivant les équations électroniques:

$$\begin{array}{r|c|} 2Fe^{2+} - 2e = 2Fe^{3+} & 5 \\ MnO_4^- + 8H^+ + 5e = Mn^{2+} + 4H_2O & 2 \end{array}$$

L'équation de la réaction a donc la forme:

$$10FeSO_4 + 2KMnO_4 + 8H_2SO_4 = 5Fe_2(SO_4)_3 + 2MnSO_4 + K_2SO_4 + 8H_2O$$

$M_{FeSO_4} = 152$ unités de masse atomique (u.m.a.), $M_{KMnO_4} = 158$ u.m.a. Par conséquent, pour oxyder 1520 g de $FeSO_4$ (10 mol), il faut 316 g de $KMnO_4$ (2 mol), alors que x g de $FeSO_4$ sont oxydés par 25,28 g de $KMnO_4$, soit

$$1520 \text{ g de } FeSO_4 - 316 \text{ g de } KMnO_4$$
$$x_1 \text{ g de } FeSO_4 - 25{,}28 \text{ g de } KMnO_4$$

d'où

$$x_1 = \frac{1520 \cdot 25{,}28}{316} = 121{,}6 \text{ g de } FeSO_4$$

Calculons la quantité de $FeSO_4 \cdot 7H_2O$ qui correspond à 121,6 g de $FeSO_4$: $M_{FeSO_4} = 152$ u.m.a., $M_{FeSO_4 \cdot 7H_2O} = 278$ u.m.a., alors

$$152 \text{ g de } FeSO_4 - 278 \text{ g de } FeSO_4 \cdot 7H_2O$$

$$121{,}6 \text{ g de } FeSO_4 - x_2 \text{ g de } FeSO_4 \cdot 7H_2O$$

$$x_2 = \frac{278 \cdot 121{,}6}{152} = 222{,}4 \text{ g}$$

Problème 2. Etablir l'équation complète de la réaction d'oxydoréduction

$$FeSO_4 + HNO_3 + H_2SO_4 \rightarrow Fe_2(SO_4)_3 + NO + H_2O$$

par la méthode de bilan électronique et par celle des demi-réactions.

Réponse. On calcule les coefficients du réducteur ($FeSO_4$) et de l'oxydant (HNO_3) en appliquant la méthode de bilan électronique:

$$\begin{array}{r|c|} 2Fe^{2+} - 2e = 2Fe^{3+} & 3 \\ N^{5+} + 3e = N^{2+} & 2 \end{array}$$

En partant des équations électroniques, on écrit l'équation moléculaire complète

$$6FeSO_4 + 2HNO_3 + 3H_2SO_4 = 3Fe_2(SO_4)_3 + 2NO + 4H_2O$$

Calculons les mêmes coefficients par la méthode de demi-réactions:

$$\begin{array}{r|c|} 2Fe^{2+} - 2e = 2Fe^{3+} & 3 \\ NO_3^- + 4H^+ + 3e = NO + 2H_2O & 2 \end{array}$$

soit

$$6Fe^{2+} + 2NO_3^- + 8H^+ = 6Fe^{3+} + 2NO + 4H_2O$$

Après avoir écrit les anions et les cations manquants, on a l'équation moléculaire

$$6FeSO_4 + 2HNO_3 + 3H_2SO_4 = 3Fe_2(SO_4)_3 + 2NO + 4H_2O$$

Problème 3. A chaud, une partie du sel de Berthollet $KClO_3$ se décompose en dégageant de l'oxygène et l'autre en formant du perchlorate $KClO_3$ et du chlorure de potassium KCl. Déterminer la masse et la composition du résidu si le chauffage de 441 g de $KClO_3$ libère 67,2 l d'oxygène (dans les conditions normales).

Réponse. Ecrivons les équations des réactions de décomposition de $KClO_3$:

$$2KClO_3 = 2KCl + 3O_2 \quad \text{(I)}$$

$$245 \text{ g} \quad 149 \text{ g} \quad 67{,}2 \text{ l}$$

$$4KClO_3 = KCl + 3KClO_4^- \quad \text{(II)}$$

L'équation (I) montre que 67,2 l d'O_2 résultent de la décomposition de 245 g de $KClO_3$ et qu'il se forme en même temps 149 g de KCl. Calculons la masse de $KClO_3$ décomposé suivant l'équation (II): 441 — 245 = 196 g.

Maintenant, on peut déterminer les quantités de KCl et de $KClO_4$ formées dans la réaction (II):

$$490 \text{ g de } KClO_3 - 74{,}5 \text{ g de } KCl$$
$$196 \text{ g de } KClO_3 - x_1 \text{ g de } KCl$$
$$x_1 = \frac{196 \cdot 74{,}5}{490} = 29{,}8 \text{ g de } KCl$$
$$490 \text{ g de } KClO_3 - 415{,}5 \text{ g de } KClO_4$$
$$196 \text{ g de } KClO_3 - x_2 \text{ g de } KClO_4$$
$$x_2 = \frac{196 \cdot 415{,}5}{490} = 166{,}2 \text{ g de } KClO_4$$

Ainsi, 441 g de $KClO_3$ ont donné 149 g de KCl suivant l'équation (I) et 29,8 g de KCl suivant l'équation (II), soit au total 149 + 29,8 = 178, 8 g. La masse de $KClO_4$ a égalé 166,2 g (équation II). La masse du résidu composé de KCl et de $KClO_4$ est égale à 345 g (178,8 + 166,2 = 345).

Problème 4. L'action d'acide sulfurique H_2SO_4 sur de l'hydrosulfite de sodium $NaHSO_3$ solide a produit un gaz que l'on a fait passer dans une solution de permanganate de potassium $KMnO_4$. La solution ainsi obtenue a été traitée au chlorure de baryum $BaCl_2$, ce qui a donné 116,5 g de précipité. Combien de grammes d'hydrosulfite de sodium a-t-on utilisés?

Réponse. Ecrivons les équations

$$NaHSO_3 + H_2SO_4 = NaHSO_4 + SO_2 + H_2O \qquad (I)$$
$$2KMnO_4 + 5SO_2 + 2H_2O = K_2SO_4 + 2MnSO_4 + 2H_2SO_4 \qquad (II)$$
$$SO_2 + 2H_2O - 2e = SO_4^{2-} + 4H^+ \qquad (III)$$
$$SO_4^{2-} + BaCl_2 = BaSO_4 + 2Cl^- \qquad (IV)$$

Calculons le nombre de moles de $BaSO_4$ qui ont précipité, sachant que M_{BaSO_4} = 233 u.m.a.: 116,5: 233 = 0,5 mol de $BaSO_4$. Si l'on se réfère aux équations (III) et (IV), 0,5 mol de $BaSO_4$ est issue de 0,5 mol de SO_4^{2-} et 0,5 mol de SO_4^{2-} de 0,5 mol de SO_2. Ainsi, d'après l'équation (I) on a utilisé 0,5 mol de $NaHSO_3$, soit 52 g.

Problème 5. Ecrire les équations des réactions de l'oxyde de soufre (IV) SO_2 avec le sulfure d'hydrogène H_2S et avec une solution acidifiée de dichromate de potassium $K_2Cr_2O_7$. Quel est le rôle de l'oxyde de soufre dans chacun de ces deux cas?

Réponse. Ecrivons l'équation de réaction pour le premier cas:

$$\overset{+4}{S}O_2 + 2H_2\overset{-2}{S} = 3\overset{0}{S} + 2H_2O$$

Au contact de $H_2\overset{-2}{S}$ où le soufre a son degré d'oxydation le plus petit, $(\overset{+4}{S}O_2)$, SO_2 se comporte en oxydant: il se réduit en soufre libre, alors que le sulfure d'hydrogène s'oxyde en donnant également du soufre libre.

Dans le second cas, SO_2 est un réducteur, le soufre passant au degré d'oxydation +6, tandis que $K_2Cr_2O_7$ se comporte en oxydant (le chrome, en se réduisant, passe au degré d'oxydation +3). La réaction est la suivante:

$$3SO_2 + K_2Cr_2O_7 + H_2SO_4 = K_2SO_4 + Cr_2(SO_4)_3 + H_2O$$

Problème 6. Combien de grammes de permanganate de potassium $KMnO_4$ se sont décomposés et combien de grammes de phosphore ont été oxydés par

l'oxygène dégagé, si la dissolution dans l'eau de l'oxyde formé a fourni 100 g de solution à 4,8 % d'acide métaphosphorique?

Réponse. On commence par écrire les équations des réactions

$$2KMnO_4 = K_2MnO_4 + MnO_2 + O_2 \qquad (I)$$

$$4P + 5O_2 = 2P_2O_5 \qquad (II)$$

$$\underset{x\ g}{P_2O_5} + H_2O = \underset{4,8\ g}{2HPO_3} \qquad (III)$$

L'équation (III) nous permet de calculer la quantité de P_2O_5 issue de la réaction (II):

142 g de P_2O_5 — 160 g de HPO_3

x_1 g de P_2O_5 — 4,8 g de HPO_3

$$x_1 = \frac{142 \cdot 4,8}{160} = 4,26 \text{ g de } P_2O_5, \text{ soit } \frac{4,26}{142} = 0,03 \text{ mol}$$

Maintenant, on peut déterminer d'après l'équation (II) le nombre de grammes de phosphore oxydé:

4 mol de P (124 g) — 2 mol de P_2O_5

x_2 mol de P — 0,03 mol de P_2O_5

$$x_2 = \frac{4 \cdot 0,03}{2} = 0,06 \text{ mol de P, soit } 31 \cdot 0,06 = 1,86 \text{ g}$$

Calculons le nombre de moles d'oxygène ayant servi à oxyder 0,06 mole de phosphore selon l'équation (II):

4 mol de P — 5 mol d'O_2

0,06 mol de P — x_3 mol d'O_2

$$x_3 = \frac{0,06 \cdot 5}{4} = 0,075 \text{ mol d'}O_2$$

L'équation (I) nous fournira le nombre de grammes de $KMnO_4$ décomposés en dégageant 0,075 mole d'oxygène:

2 mol de $KMnO_4$ — 1 mol d'O_2

x_4 mol de $KMnO_4$ — 0,075 mol d'O_2

$$x_4 = \frac{2 \cdot 0,075}{1} = 0,15 \text{ mol de } KMnO_4, \text{ soit } 158 \cdot 0,15 = 23,7 \text{ g}$$

Problème 7. La calcination d'une certaine quantité d'hydrogénocarbonate d'un métal divalent a conduit au dégagement de 17,92 l de gaz (dans les conditions normales), alors que la masse du résidu a été égale à 99,2 g. De quel sel s'agit-il et combien en a-t-on pris?

Réponse. On écrit l'équation de réaction

$$Me(HCO_3)_2 = MeCO_3 + \underset{17,92\ l}{CO_2} + H_2O$$

Calculons le nombre de moles de CO_2 qui se sont dégagées: 17,92 : 22,4 = = 0,8 mol de CO_2, soit 44 · 0,8 = 35,2 g. Il découle de l'équation de réaction qu'il y a eu décomposition de 0,8 mol de sel $Me(HCO_3)_2$ et formation de 0,8 mol de $MeCO_3$ (99,2 g, selon la donnée du problème). On trouve la masse d'une mole

de $MeCO_3$:

$$0{,}8 \text{ mol de } MeCO_3 - 99{,}2 \text{ g}$$

$$1 \text{ mol de } MeCO_3 - x \text{ g}$$

$$x = \frac{99{,}2}{0{,}8} = 124 \text{ g}$$

$M_{MeCO_3} = 124$ u.m.a., d'où la masse atomique du métal: $124 - 60 = 64$, ce qui correspond au cuivre. On avait donc pris 0,8 mol ou $186 \cdot 0{,}8 = 148{,}8$ g de $Cu(HCO_3)_2$.

Problème 8. La combustion de 3,6 g de carbone dans un vase qui contenait 4,48 l d'oxygène (dans les conditions normales) a donné deux gaz que l'on a fait passer dans 20 ml d'une solution à 30 % d'hydroxyde de sodium. Déterminer la composition du sel et la concentration de sa solution.

Réponse. Ecrivons les équations

$$C + O_2 = CO_2 \quad \text{(I)}$$

$$CO_2 + C = 2CO \quad \text{(II)}$$

On trouve le nombre de moles d'O_2 ayant réagi: $4{,}48 : 22{,}4 = 0{,}2$ mol d'O_2. Mais la quantité du carbone brûlé a été égale à $3{,}6 : 12 = 0{,}3$ mol dont 0,2 mol a donné 0,2 mol de CO_2 selon l'équation (I) et 0,1 mol a réagi avec 0,1 mol de CO_2 suivant l'équation (II). Par conséquent, le reste de CO_2 absorbé par la solution de NaOH a été égal à 0,1 mol.

Calculons la masse de la solution de NaOH: $1{,}33 \text{ g/cm}^3 \cdot 20 \text{ cm}^3 = 26{,}6$ g. Maintenant, on peut déterminer la quantité de NaOH mis en solution: $26{,}6 \cdot 0{,}3 \approx 8$ g, soit $8/40 = 0{,}2$ mol de NaOH.

CO_2 peut réagir sur NaOH suivant les réactions

$$CO_2 + NaOH = NaHCO_3 \quad \text{(III)}$$

$$\underset{\substack{0{,}1 \\ \text{mol}}}{CO_2} + \underset{\substack{0{,}2 \\ \text{mol}}}{2NaOH} = \underset{\substack{0{,}1 \\ \text{mol} \\ (10{,}6\text{g})}}{Na_2CO_3} + H_2O \quad \text{(IV)}$$

En tenant compte de la quantité de CO_2(0,1 mol) absorbée par la solution ayant contenu 0,2 mol de NaOH, on trouve que la réaction s'est déroulée suivant l'équation (IV), c'est-à-dire avec formation de carbonate de sodium. On calcule la masse de la solution de Na_2CO_3: $26{,}6 + 4{,}4 = 31$ g, d'où la concentration du sel $10{,}6 \cdot 100/31 \approx 34{,}2$ %.

Problème 9. On a plongé une plaque de fer de 20 g dans une solution de sulfate de cuivre $CuSO_4$. Au bout d'un certain temps, on l'en a sortie, lavée et séchée. Après cette opération, sa masse égalait 21,5 g. Déterminer le nombre de grammes de fer dissous et le nombre de grammes de cuivre libérés de la solution.

Réponse. On écrit l'équation de réaction

$$\underset{56}{Fe} + CuSO_4 = FeSO_4 + \underset{63{,}5}{Cu}$$

On calcule l'accroissement de la masse de la plaque après réaction: $21{,}5 - 20 = 1{,}5$ g. Comme il découle de l'équation de réaction, 56 g de fer fournissent en se dissolvant un accroissement de masse égal à $63{,}5 - 56 = 7{,}5$ g. Maintenant, il est possible de trouver le nombre de grammes de fer dissous si l'accroissement de la masse de la plaque de fer est égal à 1,5 g:

$$56 \text{ g de Fe} - 7{,}5 \text{ g d'accroissement de masse}$$

$$x_1 \text{ g de Fe} - 1{,}5 \text{ g d'accroissement de masse}$$

$$x_1 = \frac{56 \cdot 1,5}{7,5} = 11,2 \text{ g de Fe}$$

Enfin, on trouve la quantité de cuivre qui s'est déposée sur la plaque:

56 g de Fe — 63,5 g de Cu

11,2 g de Fe — x_2 g de Cu

$$x_2 = \frac{11,2 \cdot 63,5}{56} = 12,7 \text{ g de Cu}$$

Problème 10. En réduisant avec de l'hydrogène 19,9 g d'oxyde d'un métal (II) on a obtenu 15,64 g de métal pur. Quel est cet oxyde métallique? Quel volume d'hydrogène a-t-on dépensé (dans les conditions normales)?

Réponse. L'équation de cette réaction est la suivante:

$$MeO + H_2 = Me + H_2O$$

Désignons par x g une mole de métal. Alors on a:

(x + 16) g de MeO donnent x g de Me

19,9 g de MeO donnent 15,64 g de Me

$$19,9\, x = (x + 16)\, 15,64$$

$$x = 58,7 \text{ (Ni)}$$

Il s'agit donc de l'oxyde de nickel NiO.

Le volume d'hydrogène est déduit de l'équation de réaction:

74,7 g de NiO — 22,4 l

19,9 g de NiO — x l

$$x = \frac{19,9 \cdot 22,4}{74,7} \approx 6 \text{ l de } H_2$$

Problème 11. Achever d'établir les équations des transformations nucléaires suivantes:

a) L'isotope radioactif du rubidium ${}^{87}_{37}Rb$ subit une désintégration β.

b) L'isotope de l'aluminium ${}^{27}_{13}Al$, bombardé avec des noyaux d'hélium, forme un isotope radioactif du phosphore ${}^{30}_{15}P$.

c) En soumettant l'isotope du soufre ${}^{32}_{16}S$ au bombardement des deutons ${}^{2}_{1}D$, on assiste à la formation de neutrons ${}^{1}_{0}n$.

Réponse. a) La particule β possède une charge négative —1. Son détachement de l'atome ${}^{87}_{37}Rb$ fait donc croître d'une unité sa charge nucléaire. La masse de l'atome demeure pratiquement inchangée. L'équation a la forme: ${}^{87}_{37}Rb = \beta + {}^{87}_{38}Sr$.

b) En partant des données du problème (${}^{27}_{13}Al + {}^{4}_{2}He \rightarrow {}^{30}_{15}P + \ldots$) et de la loi de la conservation de la masse, on trouve que la réaction conduit à la formation d'une nouvelle particule de masse 1 et de charge 0: c'est le neutron ${}^{1}_{0}n$. L équation se présente comme suit:

$${}^{27}_{13}Al + {}^{4}_{2}He = {}^{30}_{15}P + {}^{1}_{0}n$$

c) En écrivant la réaction ${}^{32}_{16}S + {}^{2}_{1}D = {}^{1}_{0}n + \ldots$, on trouve la masse (33) et la charge (17) de la particule qui se forme: c'est un isotope du chlore. L'équation est de la forme:

$${}^{32}_{16}S + {}^{2}_{1}D = {}^{1}_{0}n + {}^{33}_{17}Cl$$

Problème 12. Calculer $\Delta H°$ de la réaction de réduction de ZnO par le carbone avec formation de CO ($ZnO + C = Zn + CO$), si ΔH°_{ZnO} et ΔH°_{CO} valent respectivement — 348 et — 110 kJ/mol. Déterminer si la réaction est exo ou endothermique.

Réponse. En posant nulles les valeurs de $\Delta H°$ des corps simples, on trouve $\Delta H°$ de la réaction:

$$\Delta H^{\circ}_{\text{réaction}} = \Delta H^{\circ}_{CO} - \Delta H^{\circ}_{ZnO} = -110 + 348 = 238 \text{ kJ}$$

La réaction est endothermique.

Problème 13. Combien de kilojoules dégageront en brûlant 38 grammes de sulfure de carbone ($CS_2 + 3O_2 = CO_2 + 2SO_2$), si sa chaleur de formation $\Delta H° = 62{,}7$ kJ/mol, alors que les chaleurs de formation de CO_2 et SO_2 sont égales respectivement à — 393 et à — 297 kJ/mol?

Réponse. 38 g de CS_2 valent 0,5 mol ($M_{CS_2} = 76$ u.m.a.). On déduit de l'équation de réaction que la combustion de 0,5 mol de CS_2 conduit à 0,5 mol de CO_2 et à 1 mol de SO_2. L'effet thermique de la réaction $\Delta H^{\circ}_{\text{réaction}} = -393 \times \times 0{,}5 - 297 - 62{,}7 \cdot 0{,}5 = -524{,}8$ kJ.

Problème 14. Calculer $\Delta H°$ de la réaction de réduction du dioxyde de carbone par une bande de magnésium brûlante ($2Mg + CO_2 = 2MgO + C$), si les valeurs de $\Delta H°$ pour CO_2 et MgO sont égales respectivement à — 393 et — 611 kJ/mol.

Réponse. $\Delta H^{\circ}_{\text{réaction}} = -611 \cdot 2 - (-393) = -829$ kJ.

Problème 15. Calculer $\Delta H°$ de la réaction de réduction de la vapeur d'eau par l'oxyde de carbone ($H_2O + CO = H_2 + CO_2$), si $\Delta H°$ de H_2O (vapeur), de CO et de CO_2 valent respectivement — 242, — 110 et — 393 kJ/mol.

Réponse. $\Delta H^{\circ}_{\text{réaction}} = -393 - (-242 - 110) = -41$ kJ/mol.

Problème 16. Calculer la chaleur de la conversion du graphite en diamant à partir des données suivantes:

$$C\ (gr) + O_2 = CO_2 \qquad \Delta H° = -393{,}5 \text{ kJ/mol} \qquad (1)$$

$$C\ (diam) + O_2 = CO_2 \qquad \Delta H° = -395{,}4 \text{ kJ/mol} \qquad (2)$$

Réponse. En soustrayant la seconde équation de la première, on trouve:

$$-393{,}5 + 395{,}4 = 1{,}9 \text{ kJ, soit } C\ (gr) = C\ (diam) + 1{,}9 \text{ kJ.}$$

Problème 17. De combien de fois faut-il augmenter

a) la concentration en CO du système $2CO = CO_2 + C$ pour que la vitesse de réaction soit quadruplée?

b) la concentration en hydrogène du système $N_2 + 3H_2 \rightleftarrows 2NH_3$ pour multiplier la vitesse de réaction par 100?

c) la pression du système $2NO + O_2 \rightleftarrows 2NO_2$ pour obtenir une vitesse de la formation de NO_2 10^3 fois plus grande?

Réponse. a) La vitesse de réaction étant proportionnelle au carré de la concentration en CO ($v = k\,[CO]^2$), on quadruplera la vitesse en doublant la concentration en CO.

b) Par un raisonnement analogue on trouve que pour obtenir une vitesse de la formation de l'ammoniac 100 fois plus grande, il suffit d'augmenter la concentration en hydrogène de $\sqrt[3]{100} = 4{,}64$ fois.

c) Elever la pression d'un système comportant un gaz ou un mélange gazeux équivaut à élever, dans la même proportion, la concentration de ce gaz ou de chaque gaz constituant le mélange. La vitesse de la réaction considérée $v = k[NO]^2[O_2]$ est proportionnelle à la concentration des gaz élevée à la puissance 3. Il suffit donc de réaliser une pression $\sqrt[3]{1000} = 10$ fois plus grande pour que la vitesse de réaction s'en trouve multipliée par 1000.

Problème 18. Les concentrations initiales en CO et en vapeur d'eau du système $CO + H_2O \rightleftarrows CO_2 + H_2$ ont été, chacune, de 0,03 mol/l. La concentration d'équilibre pour CO_2 s'est trouvée égale à 0,01 mol/l. Calculer les concentrations équilibrées de CO, de H_2O et de H_2 ainsi que la constante d'équilibre.

Réponse. Il découle de l'équation de réaction que la concentration équilibrée de H_2 vaut également 0,01 mol/l, tandis que celles de CO et de la vapeur d'eau valent chacune 0,03 — 0,01 = 0,02 mol/l. La constante d'équilibre du système:

$$K = [CO_2][H_2]/[CO][H_2O] = 0,01 \cdot 0,01/0,02 \cdot 0,02 = 0,25$$

Problème 19. A une certaine température, les concentrations équilibrées dans le système $2SO_2 + O_2 \rightleftarrows 2SO_3$ ont été les suivantes: $[SO_2] = 0,04$ mol/l, $[O_2] = 0,06$ mol/l et $[SO_3] = 0,02$ mol/l. Déterminer la constante d'équilibre et les concentrations initiales de SO_2 et de O_2.

Réponse. La constante d'équilibre

$$K = [SO_3]^2/[SO_2]^2[O_2] = 0,02^2/0,04^2 \cdot 0,06 = 4,17$$

Comme le montre l'équation de réaction, à la formation de 0,02 mol/l de SO_3 répond le même nombre de moles de SO_2. Par conséquent, la concentration initiale de SO_2 a été 0,04 + 0,02 = 0,06 mol/l. Selon la même équation, la formation de 0,02 mol de SO_3 consomme 0,01 mol d'O_2. La concentration initiale d'O_2 a donc été 0,06 + 0,01 = 0,07 mol/l.

Problème 20. Dans le système $2NO + Cl_2 \rightleftarrows 2NOCl$, les concentrations initiales de NO et de Cl_2 ont été égales respectivement à 0,5 et 0,2 mol/l. L'équilibre s'est établi lorsque NO a réagi à 20 %. Calculer la constante d'équilibre.

Réponse. La concentration équilibrée de NO vaut:

$$0,5 - 0,5 \cdot 0,2 = 0,4 \text{ mol/l}$$

où 0,5·0,2 est le nombre des moles de NO ayant réagi.

Si l'on se réfère à l'équation de réaction, la diminution de la concentration de Cl_2, deux fois moins importante que pour NO, est égale à 0,05 mol/l, alors que la concentration équilibrée du chlore vaut 0,2 — 0,05 = 0,15 mol/l. La concentration équilibrée de NOCl correspond au nombre des moles de NO ayant réagi, soit 0,5·0,2 mol/l. Dans ce cas,

$$K = [NOCl]^2/[NO]^2[Cl_2] = 0,1^2/0,4^2 \cdot 0,15 = 0,415$$

INDEX DES NOMS

INDEX DES MATIÈRES

